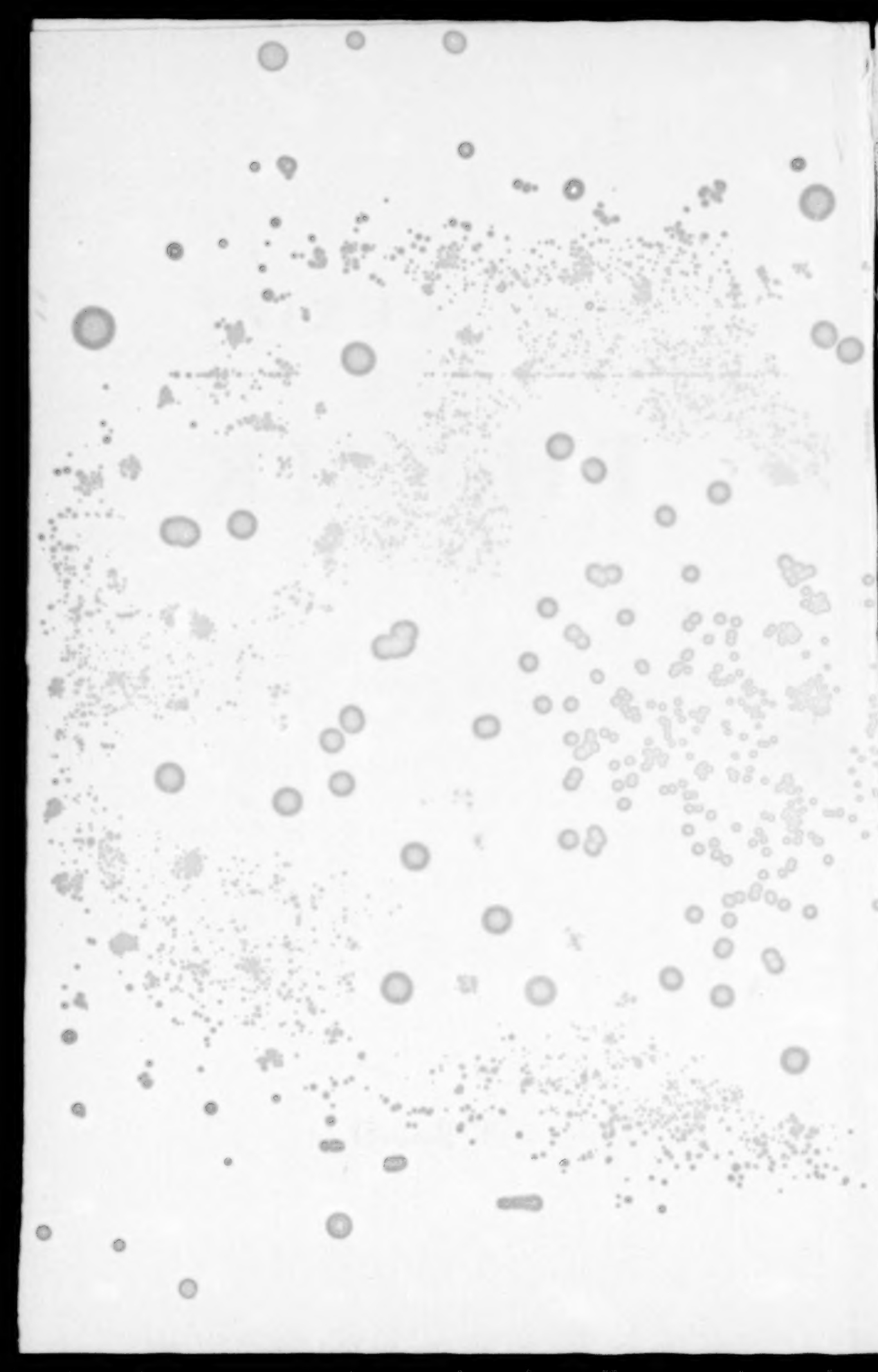
ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

79. BAND



ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDSIEBZIGSTER BAND

Mit 312 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1932

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 4. November 1932.

Seite

Rudolf Ritschl, Die Hyperfeinstruktur der Bogenlinien und das Kernmoment von Kupfer. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1932) 1

K. Bechert, Über die Sautersche Methode zur Lösung der Diracgleichung ohne Spezialisierung der Operatoren. (Eingegangen am 23. August 1932) 26

A. B. D. Cassie und **C. R. Bailey,** Ultrarote und Ramanbanden des Kohlendioxyd-, Kohlenoxysulfid- und Schwefelkohlenstoff-Moleküls. (The Sir William Ramsay Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry, London.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1932) 35

R. Ladenburg und **G. Wolfsohn,** Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. III. Die Dispersion des Sauerstoffs zwischen 6000 und 1920 Å. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 3 Abbildungen. (Eingeg. am 6. August 1932) 42

M. Born, Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1932) 62

W. Finkelnburg und **W. Steiner,** Über die Absorptionsspektren des hochkomprimierten Sauerstoffs und die Existenz von O_4-Molekülen. I. Die ultravioletten Banden zwischen 2900 und 2300 Å. (Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1932) 69

Wolfgang Berg, Über die Auslöschung der Jod-Fluoreszenz durch Magnetfelder und durch Fremdgase. Mit 7 Abbildungen. (Eingeg. am 14. August 1932) 89

G. Hertz, Ein Verfahren zur Trennung von gasförmigen Isotopengemischen und seine Anwendung auf die Isotopen des Neons. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1932) 108

Jonatan Aars, Über eine photometrische Untersuchung der stärksten Emissionsbanden von Fluor. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1932) 122

Markus Reiner, Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt? (Eingegangen am 29. August 1932) 139

S. Erk, Entgegnung zu der Arbeit von M. Reiner: „Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt?". (Eingeg. am 22. September 1932) 141

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 14. November 1932.

W. Heitler, Halbklassische Theorie der chemischen Bindung. (Eingegangen am 29. September 1932) 143

R. Suhrmann und **A. Schallamach,** Über das Zustandekommen des spektralen selektiven Photoeffektes an dünnen Alkalimetallhäuten. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. September 1932) 153

Seite

Torsten Magnusson, Die N-Reihe der Elemente 73Ta—81Tl. I. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1932) 161

H. Cordes und **H. Sponer,** Die Molekülabsorption der gemischten Halogenmoleküle im Vakuumultraviolett. II. Mitteilung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1932) 170

A. Becker und **Ilsemarie Schaper,** Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1932) 186

E. Englert und **K. Schuster,** Über die Änderung des Reflexionsvermögens des Wismuts durch Magnetisierung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. September 1932) 194

G. v. Hevesy, W. Seith und **A. Keil,** Die Auflockerungswärme des Bleigitters. (Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. B.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. September 1932) 197

Paul Kunze, Magnetisches Spektrum der Höhenstrahlen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1932) 203

J. S. Badami, Hyperfeinstrukturen im Antimonfunkenspektrum und die Kernmomente der Antimon-Isotopen. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1932) 206

J. S. Badami, Hyperfeinstrukturen im Antimon-Bogenspektrum, Sb I. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. September 1932) 224

K. Engel, Bemerkung über das Raumladungsfeld des gaskonzentrierten Elektronenstrahls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1932) 231

Johannes Jaumann, Ein eigenartiger Schwingungszustand einer Blattfeder. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1932) 235

G. Schweikert, Berechnung der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes aus dem Atomvolumen der Elemente. (Eingegangen am 24. September 1932) 248

Hermann Lampe, Messung kleiner Kapazitäten. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. September 1932) 254

V. Masuch, Die Ionisierung durch Gamma- und Höhenstrahlen im Sauerstoff und Xenon. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 1. Oktober 1932) 264

Hanns Eisler, Der Durchschlag als statische Ionisation. (Eingegangen am 9. Oktober 1932) 266

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 26. November 1932.

Reinhold Fürth, Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. I. Vorbemerkung. (Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.) (Eingegangen am 3. Oktober 1932) 275

Rudolf Zuber, Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. II. Über einen Mikrodiffusionsapparat für ungefärbte Flüssigkeiten. (Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932) 280

Seite

Rudolf Zuber, Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. III. Diffusionsmessungen an elektrisch neutralen Flüssigkeitsgemischen und Lösungen. (Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932) 291

Rudolf Zuber und **Kurt Sitte,** Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. IV. Diffusionsmessungen an Elektrolytlösungen. (Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932) 306

Kurt Sitte, Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. V. Zur Theorie der Diffusion in Lösungen starker Elektrolyte. (Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932) 320

Hans Bartels, Über die Verschiebungen der (PP)-Kombinationen des Natriumbogenspektrums und deren Deutung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1932) 345

I. Waller, Über die Magnetisierung von paramagnetischen Kristallen in Wechselfeldern. (Eingegangen am 2. Juni 1932) 370

L. D. Mahajan, Über den Einfluß störender Faktoren und der Temperatur auf die Flüssigkeitstropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. (Eingegangen am 22. August 1932) 389

R. Pohlman, Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Gebiet ihrer anomalen spezifischen Wärme. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1932) 394

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 3. Dezember 1932.

A. Gehrts und **H. Vatter,** Der Anteil der positiven Ionen am Stromübergang im Niederspannungsbogen. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1932) 421

R. Bowling Barnes und **M. Czerny,** Läßt sich ein Schroteffekt der Photonen mit dem Auge beobachten? Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1932) 436

W. Lochte-Holtgreven und **E. Eastwood,** Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Oktober 1932) . . 450

R. Bär, Über die Frage nach der Existenz eines kontinuierlichen Ramaneffektes in Flüssigkeiten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1932) 455

L. Vegard, Die Struktur von β-Stickstoff und die verschiedene Phosphoreszenzfähigkeit der beiden Formen des festen Stickstoffs. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932) 471

E. Amaldi, Über den Ramaneffekt des CO. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1932) 492

Seite

M. Kulp, Druckverbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut Rostock.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1932) 495

J. Wouda, Eine Apparatur zur schnellen Ausmessung von Mikrophotogrammen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932) 511

F. Zernike, Die Brownsche Grenze für Beobachtungsreihen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Oktober 1932) 516

Hans Calman Kudar, Bemerkung zur Quantentheorie der Schmelzwärme. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 14. Oktober 1932) 529

W. O. Schumann, Stromleitung in einem Dielektrikum, in dem nur eine Ionenart beweglich ist. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1932) 532

U. Dehlinger, Über Umwandlungen von festen Metallphasen. IV. Kinetische Kurven eines Ausscheidungsvorgangs. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1932) 550

W. Arkadiew, Was ist das anomale Verhalten der Permeabilität bei Hochfrequenz? (Eingegangen am 10. Oktober 1932) 558

E. Rupp, Bemerkung zu F. Waibel: Über die Natur der Spontanströme bei Belichtung verschiedener Detektorsubstanzen. (Eingegangen am 21. Oktober 1932) 562

Berichtigung zu der Arbeit von S. Mrozowski, Stoßerscheinungen bei optischer Anregung verschiedener Quecksilberisotopen 562

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 15. Dezember 1932.

A. Güntherschulze und **F. Keller,** Nachtrag zu der Veröffentlichung: „Die spektralen Leuchtzonen vor Glimmentladungskathoden." (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. November 1932) 563

R. Becker und **E. Orowan,** Über sprunghafte Dehnung von Zinkkristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1932) 566

E. Orowan, Bemerkung zu den Arbeiten von F. Zwicky über die Struktur der Realkristalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1932) . . 573

F. Běhounek, Messung des Radiums in Mineralen von geringem Urangehalt nach dem Verfahren der γ-Strahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1932) 583

G. Müller, Zur Quantentheorie des Rotationszerfalls zweiatomiger Moleküle. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Oktober 1932) 595

W. Meissner und **K. Steiner,** Der Dampfdruck des Wasserstoffs nach Anreicherung des schwereren Isotops. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1932) . . 601

Seite

P.-H. Brodersen, Über ein Bandensystem des CaO im nahen Ultrarot. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1932) 613

N. Ryde, Optische Untersuchungen von Entladungen durch kondensierte Funken in verdünnten Gasen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1932) 626

Jonas Söderqvist, Die Spektren Na IV, Mg V, Al VI und Mg III, Al IV im extremen Ultraviolett. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Oktober 1932) 634

E. Rupp, Über die Polarisation der Elektronen bei zweimaliger 90°-Streuung. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1932) 642

C. J. Bakker und **E. Segrè,** Der Zeemaneffekt von „erzwungenen" Dipollinien. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1932) 655

H. Seemann, Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Oktober 1932) 661

Georg v. Békésy, Über die Ausbreitung der Schallwellen in anisotropen dünnen Platten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1932) . . . 668

Karl Masch, Über Elektronenionisierung bei geringen und hohen Drucken. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1932) 672

E. N. Gapon, Zur Theorie des Atomkerns. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. August 1932) 676

Werner Kolhörster, Vorschlag zu einheitlicher Bezeichnung der Ionisierungsstärke in Gasen. (Eingegangen am 1. Oktober 1932) 682

F. Bernstein, Neuer Galtonapparat zur Durchführung einer praktischen Lösung der Randwertaufgaben der partiellen Differentialgleichungen $\Delta u = 0$ und $\Delta u = c$ mit besonderer Berücksichtigung des Torsionsproblems. (Aus dem Institut für mathematische Statistik, Göttingen. Direktor: Professor Dr. F. Bernstein.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1932) 684

A. Lustig und **M. Reiss,** Bemerkungen zu den Arbeiten von R. Nestle und K. Schäfer: „Verdampfungserscheinungen an Quecksilbertröpfchen und ihr Einfluß auf die Messung des elektrischen Elementarquantums". Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Oktober 1932) 696

E. Fues, Berichtigung zu meiner Note über die Wentzel-Brillouinsche Eigenwertberechnung. (Eingegangen am 3. November 1932) 699

Nachtrag zur Arbeit: Das Elektronenmikroskop. Von M. Knoll und E. Ruska 699

Berichtigung zur Arbeit: W. Gerlach und W. Schütz, Untersuchungen an Radiometern. IV. (Eingegangen am 11. November 1932) 700

Berichtigung zu der Arbeit von G. Hertz: Ein Verfahren zur Trennung von gasförmigen Isotopengemischen und seine Anwendung auf die Isotopen des Neons 700

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 30. Dezember 1932.

Seite

Werner Braunbek, Beziehungen der empirischen Atom- und Ionenradien zu der Thomas-Fermischen Ladungsverteilung im Atom. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1932) 701

Th. Dreisch, Die Gesamtemission heißer Kohlensäure. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1932) 711

H. C. Burger und **P. H. van Cittert,** Wahre und scheinbare Intensitätsverteilung in Spektrallinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1932) 722

W. Kast, Abweichungen von der Summenregel im Spektrum des Strontiums. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1932) 731

K. Wurm, Über eine die D-Linien des Natriums begleitende diffuse Bande. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium — Einstein-Institut — Potsdam.) Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 14. Oktober 1932) 736

H. Seemann, Schiefe Initialemission von Glühelektronen aus kristallinisch rauhen Metalloberflächen. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1932) 742

H. C. Brinkman, Die Multiplettaufspaltung in den Spektren von Atomen mit zwei Leuchtelektronen. (Eingegangen am 9. November 1932) 753

A. Krebs und **H. Landsberg,** Untersuchungen an schnellschwingenden Pendeln in Flüssigkeiten. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Nov. 1932) 776

D. Coster, H. H. Brons und **H. Bulthuis,** Das Bandenspektrum des CO^+. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1932) 787

A. Lustig und **A. Söllner,** Über Photophorese von Silberpartikeln. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1932) 823

H. R. Schulz, Geometrische Optik asphärischer Flächen. (Vorläufige Mitteilung.) (Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1932) 843

Berichtigung zu der Arbeit von Hanns Eisler: Der Durchschlag als statische Ionisation 851

Autorenregister 852

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Hyperfeinstruktur der Bogenlinien und das Kernmoment von Kupfer.

Von **Rudolf Ritschl** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1932.)

Die Hyperfeinstruktur der wichtigsten sichtbaren und ultravioletten Bogenlinien des Kupfers wird gemessen. Lichtquelle ist ein elektrischer Vakuumofen mit Anregung bei kleinen Spannungen sowie eine mit flüssiger Luft gekühlte Hohlkathode mit Argonfüllung. Die Vorzerlegung des Spektrums erfolgt in verschiedenen Glas- und Quarzprismenspektrographen von Zeiss und Hilger. Die Feinzerlegung geschah durch Fabry-Perot-Etalons, die für das Sichtbare mit aufgedampftem Silber, für das Ultraviolett mit Hochheimscher Legierung verspiegelt waren. Außerdem stand ein reflektierendes Stufengitter von Hilger mit Platinierung von 35 Stufen zur Verfügung. Die Analyse ergab für beide Kupferisotope ein Kernmoment von $^3/_2$. Die beiden Terme $(d^9s^2)\,{}^2D_{3/2,\,5/2}$ zeigen Isotopenverschiebungen von 72 bzw. 85 Tausendstel Schwingungszahleinheiten. Verschiedenheiten der Aufspaltungen sowie andere Isotopieverschiebungen wurden nicht beobachtet. Die Aufspaltungsfaktoren aller beteiligten Terme werden bestimmt.

Einleitung.

Das Bogenspektrum von Kupfer, Cu I, ist von jeher von großem spektroskopischem Interesse gewesen. Durch seinen Reichtum an charakteristischen Linien in allen Spektralbereichen und seine leichte Erzeugbarkeit im Kupferbogen ist es besonders als Normalenspektrum geeignet und in zahlreichen Untersuchungen durch Gittermessungen sowie interferometrisch ausgemessen worden. Durch die Stellung des Kupfers im periodischen System vom serienanalytischen Standpunkt aus besonders interessant, ist das Kupferbogenspektrum in fast vollständigem Maße termtheoretisch analysiert und der Zeemaneffekt seiner Linien untersucht worden. Zur Untersuchung der Hyperfeinstruktur seiner Linien liegen aber bisher nur geringfügige Ansätze vor. Diese bietet vom Standpunkt der Normalenmessung, der Kernphysik und der Theorie der Kopplung von Kernmoment und Elektronenvektoren aus einen Fall, der eine eingehende Untersuchung lohnend erscheinen läßt. Denn die beiden Kupferisotope Cu_{63} und Cu_{65}, die mit ihrer ungeraden Atomnummer erwartungsgemäß von Null verschiedene Kernmomente haben, sind durch ihr Häufigkeitsverhältnis von 1 : 2,5 möglicherweise getrennt zu beobachten; das Termsystem mit seinem alkaliähnlichen Dublettsystem und dem daneben vorhandenen Dublett-Quartett-

system mit einer von der Russell-Saunders-Kopplung stark abweichenden Termordnung ergibt reiche Möglichkeiten für die Ausbildung von Hyperfeinstrukturtypen.

Lichtquelle.

Kupfer gehört mit seinem Atomgewicht 63,57 zu den leichteren Metallen, bei denen der Einfluß der Temperatur auf die Dopplerbewegung und damit auf die Linienbreite so viel ausmacht, daß zur Untersuchung der Hyperfeinstruktur möglichst energische Kühlung des leuchtenden Dampfes notwendig ist. Ebenso ist zur Vermeidung jeder Verbreiterung nur eine Vakuumlichtquelle anwendbar mit möglichst geringen Potentialgradienten in der Leuchtschicht. Die letztere Forderung ist weitgehend erfüllt in der Anregung des Spektrums im elektrischen Vakuumofen mit Äquipotentialkathode, wie sie kürzlich vom Verfasser beschrieben wurde[1]).

Über die Anordnung der Leuchtanregung des Kupfers im elektrischen Ofen ist nichts weiter zu erwähnen, da die Verhältnisse gerade für dieses Element in der oben zitierten Arbeit ausführlich auseinandergesetzt sind. Die Kühlung einer Hohlkathodenentladung in flüssiger Luft ist von Schüler beschrieben worden[2]). Diese Anordnung wurde hier in einer veränderten Ausführung benutzt, die zum Zweck der Intensitätssteigerung nach folgendem Prinzip gewählt wurde. Wesentlich bei der Hohlkathodenentladung ist der geringe Spannungsabfall in der leuchtenden Schicht, der verbreiterungsfreie Linien garantiert. Ist nun der ganze Kathodenzylinder mit Leuchten erfüllt, so bedeutet eine weitere Stromstärkensteigerung ein Abweichen vom normalen Kathodenfall, womit eine Einbuße an Linienschärfe auch im Glimmlicht verbunden ist. Es wurde deshalb die Kathodenoberfläche und die leuchtende Schicht ganz bedeutend vergrößert, indem, wie in Fig. 1 angegeben, dem Hohlkathodenzylinder eine Länge von 100 mm bei einem Querschnitt von nur 8 mm gegeben wurde. Dadurch wurde eine ganz bedeutende Intensitätssteigerung bei voll-

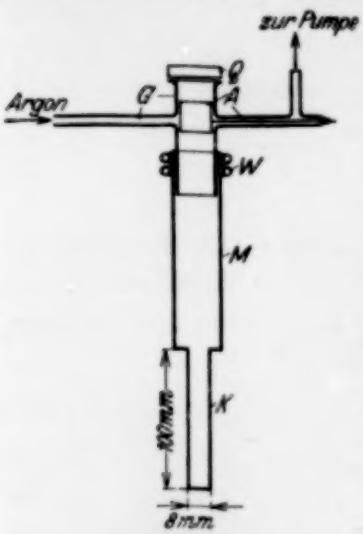


Fig. 1.
Hohlkathode in Schülerscher Kühlanordnung.
Q Quarzfenster. *A* Anode. *G* Glasrohr. *W* Wasserrohr. *M* Messingzylinder. *K* Kupferhohlkathode, diese läßt sich in den Dimensionen noch beträchtlich vergrößern.

[1]) R. Ritschl, Ann. d. Phys. (5) **13**, 337, 1932.
[2]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **59**, 149, 1930.

kommen unveränderter Linienschärfe erzielt. Die Anode und der Zwischenzylinder aus Glas reichen nur wenig in den Kathodenzylinder hinein. Bei dieser Form des Rohres ist nur eine Wasserschutzleitung für eine Kittstelle erforderlich. Die Einzelheiten sind aus der Figur ersichtlich.

Der Betrieb des Schülerrohres gestaltet sich dadurch besonders einfach, daß es sich beim Brennen in flüssiger Luft von selbst reinigt. Als Füllgas wurde Argon verwendet, das für die Zerstäubung des Kupfers besonders günstig ist und selbst spektral kaum in Erscheinung tritt. Eine Zirkulation brauchte nicht vorgesehen zu werden. Es genügt, das Gas von einer Seite in das evakuierte Gefäß zu leiten und mit der Pumpe den richtigen Druck einzuregulieren, das Rohr kann dann abgeschlossen werden. Nach kurzer Zeit verschwinden alle Verunreinigungen, wie Spuren von Luft, Kohlebanden und Wasserstoff, vollständig. Sie kommen zum Teil nach Fortnahme der flüssigen Luft wieder zum Vorschein, verschwinden aber wieder bei neuer Inbetriebnahme. Nur von Zeit zu Zeit muß der Druck, der allmählich abnimmt, neu einreguliert werden. Fast alle Linien wurden mit der Hohlkathode untersucht, nur einige, die bei der Ofenanregung besser herauskommen, mit dem letzteren.

Spektralapparate.

Für die *Vorzerlegung* der Linien standen folgende Prismenapparate zur Verfügung: Ein Hilgersches Wellenlängenspektroskop, ein Zeissscher Dreiprismenapparat konstanter Ablenkung, ein mittlerer Hilgerscher (Ganzmetall-) Quarzspektrograph und zwei Hilgersche auswechselbare Spektrographen E 82301 in Littrowanordnung mit Glas- und Quarzoptik. Diese Apparate wurden kombiniert mit Fabry-Perot-Etalons sowie mit einem reflektierenden Stufengitter von Hilger.

Fabry-Perot-Etalons. Die Montierung der Etalonplatten geschah in der von Hansen in diesem Laboratorium entwickelten Form: Die Platten werden in einem Stahlzylinder gehalten und durch Ringe aus französischem Invarstahl, die an drei Punkten auf gleiche Dicke geschliffen sind, parallel gehalten.

Die exakte Paralleljustierung geschieht durch feinregulierbaren Federdruck in Richtung der drei Punkte. Es sind Distanzringe von allen gebräuchlichen Dicken vorhanden, für die Kupferlinien wurden meistens Abstände von 5, 7,5, 10 und 15 mm benutzt. Die Versilberung der Quarzplatten wurde für das Gebiet bis etwa 4000 Å herunter durch Aufdampfen von reinem Silber im Hochvakuum nach dem vom Verfasser beschriebenen

Verfahren hergestellt[1]). Für das Gebiet herunter bis 2400 Å wurden Spiegel benutzt, die von Herrn Dr. Hochheim in freundlicher Weise mit seiner ultraviolettreflektierenden Legierung versehen waren. Mit diesen Spiegeln wurde z. B. noch bei 2997 mit 5 mm Plattenabstand ein Auflösungsvermögen von über 400000 erreicht. Die Analyse der Kupferfeinstrukturen in diesem wichtigen Spektralbereich wurde durch diese Verspiegelung ganz wesentlich gefördert, denn die Zuordnung der mit dem Stufengitter aufgenommenen Strukturbilder ließ sich in einfacher und eindeutiger Weise durch Vergleich mit den entsprechenden Etalonaufnahmen durchführen.

In Verbindung mit dem Wellenlängenspektroskop und dem Zeissschen Dreiprismenapparat wurde das Fabry-Perot-Interferometer in üblicher Weise in den parallelen Strahlengang des Spektrographen montiert. Bei dem Hilgerschen Ganzmetallspektrographen ist diese Aufstellung nicht möglich: daher wurde in diesem Fall das von der Lichtquelle kommende Licht zunächst parallel gemacht und nach Durchgang durch das Interferometer mit einem Quarzflußspatachromaten von 304 mm Brennweite so auf den Spektrographenspalt abgebildet, daß die Interferenzstreifen auf der Platte scharf wurden. Diese Bedingung war bei dem zuletzt erwähnten Apparat nur für gewisse Wellenlängenbereiche gleichzeitig zu erfüllen, deshalb mußte der Achromat jeweils um ein kleines Stück verschoben werden. Der Astigmatismus des Spektrographen konnte so ausgeglichen werden. Dies war nicht notwendig bei den Hilgerschen Littrowspektrographen, die die auf den Spalt abgebildeten horizontalen Interferenzstreifen für alle Wellenlängen gleichzeitig scharf in der Linie abbilden. Bei solchen Spektralapparaten empfiehlt sich die Abbildung des Streifensystems auf den Spalt auf jeden Fall am meisten. Denn durch Wahl der Brennweite des abbildenden Objektivs hat man es in der Hand, die Vergrößerung der Abbildung den Erfordernissen der zu untersuchenden Linie anzupassen. Durch Steigerung der Vergrößerung gewinnt man immer an Deutlichkeit, und um die zur Verfügung stehende Spaltlänge voll auszunutzen, beobachtet man am besten mit versenktem Ringzentrum des Fabry-Perot-Streifensystems. Ein weiterer Vorteil dieser Aufstellung des Etalons ist der, daß man die an den unversilberten Flächen der Quarzplatten reflektierten Nebenbilder der Interferenzen, die man bei Montierung zwischen Prisma und Kollimatorlinse unvermeidlich mit auf die Platte bekommt, durch geeignete Stellung des Plattenkeilwinkels gänzlich vom Spektrographen fernhalten kann.

---

[1]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **69**, 578, 1931.

Die *Auswertung der Messungen* erfolgte teils nach der von McNair[1]) gegebenen Mittelungsmethode. Dieses Verfahren macht aber, wenn man zu nahe dem Ringzentrum ist, auch noch systematische Fehler. Ferner benutzt man z. B. im Fall von drei meßbaren Ordnungen die beiden äußeren nur zur Bestimmung der Dispersionsfaktoren, während die eigentlichen Komponentenabstände nur in der mittleren Ordnung gemessen werden. Für den Fall, daß man das Ringzentrum auf der Platte hat und die Ringdurchmesser selbst messen kann, hat S. Tolansky[2]) ein Verfahren angegeben, die gemessenen Komponentenabstände unter möglichster Ausnutzung aller Messungen in Schwingungszahlen auszuwerten. Man hat die Quadrate der Ringdurchmesser d zu bilden und in ein rechteckiges Schema zu bringen, dessen Zeilen die d^2 verschiedener Ordnungen je einer Komponente und dessen Spalten die d^2 verschiedener Komponenten je einer Ordnung enthalten. Die senkrechten (Δs) und waagerechten (Δw) Quadratdifferenzen in diesem Schema sind dann konstant, und die Schwingungszahldifferenz zweier benachbarter Komponenten ergibt sich bei einem Plattenabstand t des Interferometers zu

$$\Delta \nu = \frac{\overline{\Delta s}}{2t\,\overline{\Delta w}}\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Um dieses Verfahren auch für den Fall des versenkten Zentrums anwenden zu können, wurde aus den verschiedenen Ordnungsabständen die Lage des Ringzentrums berechnet, durch Addition zu diesem der Ringradius für jeden Interferenzstreifen berechnet und dann nach Tolansky die Schwingungszahldifferenzen ermittelt. Das Ringzentrum wurde nach folgender Formel berechnet[3]):

$$-2x = \frac{(a_1^2 - a_2^2) - (a_3^2 - a_4^2) + (b_1^2 - b_2^2) - (b_3^2 - b_4^2) + \cdots}{(a_1 - a_2) - (a_3 - a_4) + (b_1 - b_2) - (b_3 - b_4) + \cdots}.$$

Darin sind a_1 bis a_4 die Ablesungen für *eine* Komponente in vier Ordnungen, b_1 bis b_4 gehören zur zweiten Komponente usw. Im allgemeinen wird es genügen, aus acht verschiedenen Ablesungen das x zu bestimmen. Im äußersten Falle reichen zwei Komponenten aus, von denen in drei Ordnungen die eine nur in der letzten Ordnung, die andere nur in der ersten

---

[1]) W. A. McNair, Phil. Mag. (7) **2**, 613, 1926.

[2]) S. Tolansky, Journ. of Scient. Instr. **8**, 223, 1931.

[3]) Diese und die der Tolanskyschen Methode zugrunde liegenden Formeln finden sich bei A. Schrammen, Ann. d. Phys. (4) **83**, 1186, 1927, sie wurden hier in einer von Dr. Gremmer angegebenen Form verwandt.

Ordnung zur Beobachtung kommt, während nur die mittlere Ordnung voll ausgebildet ist. In dem Fall ist

$$-2x = \frac{(b_1^2 - b_2^2) - (a_2^2 - a_3^2)}{(b_1 - b_2) - (a_2 - a_3)}.$$

Diese Form wird wichtig, wenn bei zahlreichen Komponenten und breiter Struktur nur eine Ordnung alle Komponenten zeigt. Als Beispiel dieser Berechnungsmethode sei die Kupferlinie 4705 mit vier Komponenten angeführt, die bei einem Plattenabstand von 8 mm aufgenommen wurde.

Ablesungen (in cm):

	1	2	3	4
a	51,021	52,372	53,871	55,575
b	51,310	52,703	54,247	56,001
c	51,554	52,969	54,546	56,339
d	51,744	53,176	54,781	56,604

a_1	51,021	a_3	53,871	c_1	51,554	c_3	54,546
a_2	52,372	a_4	55,575	c_2	52,969	c_4	56,339
$a_2 + a_1$	103,393	$a_4 + a_3$	109,446	$c_2 + c_1$	104,523	$c_4 + c_3$	110,885
$a_2 - a_1$	1,351	$a_4 - a_3$	1,704	$c_2 - c_1$	1,415	$c_4 - c_3$	1,793
$a_2^2 - a_1^2$	139,684	$a_4^2 - a_3^2$	186,496	$c_2^2 - c_1^2$	147,900	$c_4^2 - c_3^2$	198,817

$$-2x = \frac{186{,}496 - 139{,}684 + 198{,}817 - 147{,}900}{1{,}704 - 1{,}351 + 1{,}793 - 1{,}415},$$

$$-2x = \frac{97{,}729}{0{,}731} = 133{,}692; \quad \underline{-x = 66{,}846.}$$

	1	2	3	4
$x + a$	− 15,825	− 14,474	− 12,975	− 11,271
$x + b$	− 15,536	− 14,143	− 12,599	− 10,845
$x + c$	− 15,292	− 13,877	− 12,300	− 10,507
$x + d$	− 15,102	− 13,670	− 12,065	− 10,242

$(x + a)^2$	250,43	40,93	209,50	41,15	168,35	41,31	127,04
	9,06		9,48		9,62		9,43
$(x + b)^2$	241,37	41,35	200,02	41,29	158,73	41,12	117,61
	7,52		7,45		7,44		7,21
$(x + c)^2$	233,85	41,28	192,57	41,28	151,29	40,89	110,40
	5,78		5,70		5,73		5,50
$(x + d)^2$	228,07	41,20	186,87	41,31	145,56	40,66	104,90

$$\overline{\Delta w} = 41{,}18, \qquad \Delta\nu = \frac{\overline{\Delta s}}{2t \cdot \overline{\Delta w}}.$$

$$\overline{\Delta s}\,(a, b) = 9{,}40, \qquad \underline{\Delta\nu = 0{,}142\ \text{cm}^{-1}}.$$

$$\overline{\Delta s}\,(b, c) = 7{,}41, \qquad \underline{\Delta\nu = 0{,}112\ \text{cm}^{-1}}.$$

$$\overline{\Delta s}\,(c, d) = 5{,}68, \qquad \underline{\Delta\nu = 0{,}086\ \text{cm}^{-1}}.$$

Die Mittelung der Δw hat so zu erfolgen, daß alle Messungen berücksichtigt werden, also in diesem Fall durch Mittelung der halben Differenzen zwischen den Ordnungen 1 und 3 sowie 2 und 4. Einzelne Ablesungen wegen größerer Abweichung vom augenscheinlichen Mittel wegzulassen, ist wohl nicht gerechtfertigt, es wurden immer alle Werte berücksichtigt. Die Konstanz der senkrechten und der waagerechten Differenzen ist ein Kriterium für die richtige Bestimmung des Ringzentrums.

Stufengitter. Parallel mit der Untersuchung der Feinstruktur der Kupferlinien mit dem Fabry-Perot-Interferometer ging die Auflösung der Linien mit einem reflektierenden Stufengitter, das von Hilger in London hergestellt ist. Es besteht aus 35 Stufen aus Quarzglas von je 7,268135 mm Stufentiefe[1]) und 1 mm Stufenbreite. Das theoretische Auflösungsvermögen beträgt bei 6000 Å 850000, bei 4000 Å 1270000, bei 3000 Å 1700000, bei 2000 Å 2525000. Die Stufen sind platiniert. Um die verschiedenen Ordnungsstellungen leicht ohne Veränderung der räumlichen Lage des Gitters einstellen zu können, befindet sich das Gitter in einer abgedichteten Druckkammer, in der der Luftdruck geändert werden kann. Dadurch wird auch der Einfluß atmosphärischer Druckschwankungen auf die Lage der Beugungsbilder ausgeschaltet. Die Berechnung der Druckänderung, die notwendig ist, um von der Einordnungsstellung in die Zweiordnungsstellung überzugehen, befindet sich in einer Arbeit von Jackson[2]). Für das hier benutzte Stufengitter beträgt die Druckänderung für

2500 Å 2,18 cm, 3000 Å 2,70 cm, 3500 Å 3,23 cm, 4000 Å 3,64 cm,
4500 Å 4,22 cm, 5000 Å 4,70 cm, 5500 Å 5,18 cm, 6000 Å 5,66 cm.

Die meisten Linien wurden in mehreren verschiedenen Stellungen des Gitters aufgenommen. Es sei noch erwähnt, daß das Stufengitter nach Angabe von Williams[3]) seitlich einen schmalen platinierten Spiegel trägt, der ein gegen die Beugungsstreifen verschobenes direktes Bild des Stufengitterspaltes liefert und zur Auswertung der absoluten Wellenlängen dient. Darauf wird in dieser Arbeit noch nicht näher eingegangen.

Aufstellung des Stufengitters. Da die Platten des Stufengitters aus geschmolzenem Quarz bestehen, ist keine besonders große Temperaturkonstanz notwendig, einige Zehntel Grad Änderung bedingt noch keine merkliche Verschlechterung der Definition. Dagegen ist es notwendig, das Stufengitter, das abbildende System und den Spektralapparat so

[1]) Die Stufentiefe des Gitters wurde von Herrn Williams in London aus Neonlinien bestimmt.
[2]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 508, 1930.
[3]) W. E. Williams, Nature **127**, 816, 1931.

erschütterungsfrei wie möglich aufzustellen. Ganz besonders müssen Bewegungen des Spektralapparates gegenüber der Gitterachse vermieden werden. Für die photographische Untersuchung der Linien eines Spektrums mit dem Stufengitter kommt in erster Linie eine Aufstellung in Frage, bei der das Licht zuerst parallel auf das Stufengitter fällt und dann auf den Spalt des Spektrographen konzentriert wird. Zwar müssen dann die Beugungsstreifen vor der Abbildung auf der Platte noch das ganze optische System des Spektrographen durchlaufen; doch hat man den Vorteil, bei linienreichen Spektren mit einer Justierung den ganzen Wellenlängenbereich des Spektrographen aufnehmen zu können. Macht man dann Aufnahmereihen mit schrittweise geändertem Luftdruck in der Druckkammer, so hat man meist genügend Material für die Auswertung aller Linien des Bereiches.

Voraussetzung dafür ist allerdings eine sehr gut achromatische Abbildung der Beugungsstreifen auf den Spektrographenspalt. Dazu ist entweder ein sehr gut korrigiertes Objektiv notwendig oder die Benutzung eines Hohlspiegels. Es stand mir zu diesen Zwecken ein Quarzflußspatdublett der Firma Halle Nachf. von 1,50 m Brennweite sowie zwei mit Hochheimscher Legierung versilberte Hohlspiegel aus Glas von 1,50 und 3 m Brennweite zur Verfügung. Eine Quarzlinse von 3 m Brennweite wurde wegen der Notwendigkeit, für jede Linie neu zu justieren und wegen der starken Temperaturempfindlichkeit nur gelegentlich verwandt. Würde die Dispersion des Gitters in dieselbe Richtung gelegt werden wie die des Spektrographen, also mit senkrecht stehenden Gitterstufen gearbeitet werden, so müßte der Spalt so weit geöffnet werden, daß das ganze Streifensystem in den Spektrographen fällt; bei großer Brennweite würden dann leicht Überlappungen eng benachbarter Linien vorkommen. Es wurde daher mit gekreuzter Dispersion, also horizontal liegenden Gitterstufen gearbeitet.

Die endgültige Aufstellung erfolgte folgendermaßen (Fig. 2). In einem tief liegenden Raum des Laboratoriums wurde auf vier in der Wand eingelassenen Trägern in 70 cm Abstand von der Wand eine 4 m lange Zeissschiene befestigt. Daneben steht auf einem in den Grund, nicht in den Fußboden des Raumes, eingelassenen Betonklotz der Spektrograph, ein Hilger-Littrow-Apparat E 82301, so, daß sein Spalt sich 5 cm seitlich von der Zeissschiene befindet. In demselben Abstand ist gegenüber der horizontale Spalt des Stufengitters auf einem der Träger montiert. Für eine gute Definition der Stufengitterlinien ist ein gewisser Winkel der Reflexion in der Ebene senkrecht zu den Kanten der Gitterstufen nicht schädlich; eine seitliche Ablenkung in der Ebene der horizontalen Gitterstufenflächen

bewirkt Verschlechterung der Definition, sie muß also so klein wie irgend möglich gehalten werden. Um diese Bedingung bei Benutzung der Hohlspiegel zu erfüllen, wurde das Licht vom Gitterspalt zunächst senkrecht zur optischen Achse des Gitters zu einem kleinen totalreflektierenden Prisma gehen gelassen, das unmittelbar unter dem Fenster des Stufengitterbehälters fast in der durch die Gitterachse gehenden senkrechten Ebene steht und das Licht nun auf den Hohlspiegel wirft. Der optische Weg vom Spalt bis zum Hohlspiegel ist gleich dessen Brennweite. Das Licht geht nun parallel zurück zum Stufengitter und wieder zum Hohlspiegel, von dem aus es konvergent zu einem zweiten kleinen totalreflektierenden Prisma geht, das nur einige Millimeter neben dem ersten montiert das Licht

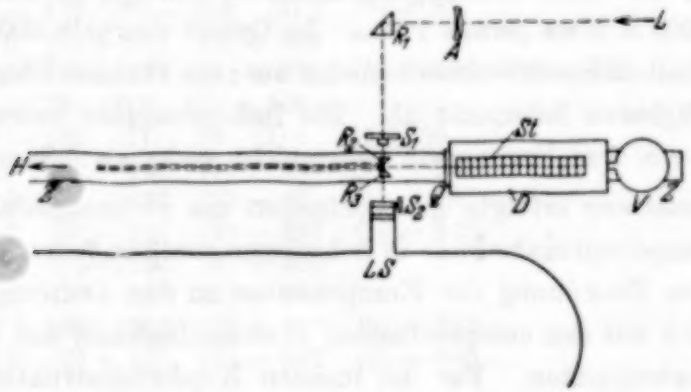


Fig. 2. Aufstellung des Stufengitters.
L Lichtquelle. *A* Achromat. R_1, R_2, R_2 Rechtwinkelprismen. S_1 Stufengitterspalt. S_2 Spektrographenspalt. *Z* — *Z* Zeissschiene. *H* zum Hohlspiegel. *St* Stufengitter. *D* Druckkammer. *V* Vorratsvolumen. *Q* Quarzfenster. *LS* Littrowspektrograph.

auf den Spektrographenspalt wirft. Optischer Lichtweg Spiegel—Spektrographenspalt ist wieder gleich der Spiegelbrennweite. Der zum Stufengitter gehörende Spalt ist vom Techniker des Laboratoriums besonders gut gearbeitet und wurde 10 bis 30 μ geöffnet. Die Zeissreiter mit den Hohlspiegelhaltern, die zur Feinjustierung mikrometrische Verstellungen um zwei zueinander senkrechte Achsen tragen, befinden sich an ein für allemal festgelegten Stellen der Zeissschiene, so daß die beiden Spiegel beliebig ausgewechselt werden können, ohne daß irgendeine Nachjustierung notwendig ist.

Wenn mit Linsen statt mit Hohlspiegeln gearbeitet wurde, befand sich das Stufengitter am anderen Ende der Schiene, direkt davor das Objektiv. Der horizontale Stufengitterspalt saß in der Fokaldistanz direkt in der optischen Achse über der Schiene; nur das vom Gitter reflektierte Licht traf, vom Objektiv konvergent gemacht, wieder auf ein kleines

Rechtwinkelprisma etwas unterhalb des Horizontalspaltes in solchem Abstand von diesem, daß die Beugungsstreifen auf den Spektrographenspalt abgebildet wurden.

Die Aufstellung mit dem 3 m-Hohlspiegel bedeutet 12 m Lichtweg in Luft zwischen Gitter- und Spektrographenspalt; man hat also für besonders gute Temperaturkonstanz zu sorgen und Luftbewegungen von der Apparatur fernzuhalten. Der Hauptvorteil der Hohlspiegel ist die wirklich streng achromatische Abbildung. Eine Brennweite von 3 m ist für die meisten Linien mit engen Strukturen unbedingt vorzuziehen, da die hochempfindlichen Platten recht grobes Korn zu haben pflegen und bei kleinerer Abbildung die Einzelheiten verloren gehen. Der Ordnungsabstand des Stufengitters, der 0,688 Schwingungseinheiten beträgt, ist mit dem 3 m-Spiegel bei 3000 Å etwa gerade 1 mm. Im Gebiet oberhalb 5000 Å kommt man mit der halben Brennweite schon eher aus; das Problem hängt natürlich von der verfügbaren Intensität ab. Die Belichtungszeit betrug auch bei Verwendung von 3 m Brennweite meist nicht mehr als 1 Stunde.

Die *Ausmessung* erfolgte in Bruchteilen des Ordnungsabstandes, die sofort die Komponentenabstände in Schwingungszahleinheiten auszuwerten gestatten. Die Zuordnung der Komponenten zu den Ordnungen erfolgte durch Vergleich mit den entsprechenden Etalonaufnahmen und verursachte keinerlei Schwierigkeiten. Für die meisten Kupferfeinstrukturen ist der Wert der Stufentiefe von 7,268 mm besonders gut geeignet, da keine Überlappung von Ordnungen auftritt. Die Übereinstimmung der Messungen mit dem Interferometer und dem Stufengitter liegt überall innerhalb der Meßgenauigkeit. Die Überlegenheit des Auflösungsvermögens im kurzwelligen Gebiet zeigt sich in der bedeutend größeren Deutlichkeit, mit der das Stufengitter feine Einzelheiten wiedergibt. An Lichtstärke ist es dem Etalon allerdings bei etwa gleicher Dispersion unterlegen, teils wegen des Reflexionsvermögens der Platinierung, teils wegen der notwendigen großen Brennweiten.

Ergebnisse der Feinstrukturmessungen.

In der folgenden Tabelle sind sämtliche gemessenen Hyperfeinstrukturen der Kupferlinien zusammengestellt. Hinter der Wellenlänge in Ångströmeinheiten folgen die geschätzte Intensität der Komponenten in Klammern, sowie ihr Abstand von der stärksten Komponente (Null) in Tausendstel Schwingungszahleinheiten, $cm^{-1} \cdot 10^{-3}$.

Die Angaben für die beiden Linien 5554,9 und 5852,7, die auf meinen Platten nicht zu messen waren, verdanke ich einer freundlichen Mitteilung

5782,1	(10) 0	(2) + 71	(4) + 161	(4) + 189	(5) + 276	(2) + 354	(1) + 415
5700,2	(10) 0	(2) + 74	(5) + 180	(5) + 281	(2) + 370	(1) + 452	
5554,9	(4) 0	(3) — 162	(2) — 301	(1) — 426			
5352,7	(4) 0	(3) — 218	(2) — 402	(1) — 539			
5292,5	(1) + 137	(4) 0	(3) — 73	(2) — 134	(1) — 167	(3) — 335	
5153,2	(1) 0	(1) + 29					
5105,5	(6) 0	(5) + 85	(4) + 171	(Ende) + 284			
4797,1	(4) 0	(3) — 270	(2) — 475	(1) — 643			
4704,6	(0) + 178	(4) 0	(3) — 140	(2) — 252	(1) — 337	(0) — 431	
4651,1	(3) — 109	(4) — 79	(2) 0	(0) + 151	(0) + 270		
4275,1	(4) 0	(2) — 115	(1) — 175	(0) — 305			
4248,9	(4) 0	(2) + 157					
3530,4	(4) 0	(3) + 128	(2) + 213	(1) + 268			
3279,8	(0) — 97	(4) 0	(3) + 133				
3274,0	(4) 0	(2) + 405					
3247,5	(4) 0	(2) + 371					
3208,2	(0) — 176	(0) — 108	(3) 0	(0) + 87			
3194,1	(3) 0	(2) + 181	(1) + 319				
3093,9	(4) 0	(3) — 151	(2) — 291	(1) — 404	(0) — 461		
3073,8	(2) — 72	(4) 0	(1) + 109				
3010,8	(1) — 162	(2) — 98	(3) 0	(1) + 86			
2997,4	(4) 0	(3) — 150	(2) — 301	(2) — 397			
2961,2	(4) 0	(3) — 219	(2) — 401	(1) — 557			
2824,4	(4) 0	(3) — 221	(2) — 397	(1) — 542			
2766,4	(3) 0	(2) + 158	(1) + 360				
2618,4	(3) 0	(2) + 122	(1) + 257				
2492,1	(3) + 190	(5) 0	(2) — 210	(0) — 360			
2441,6	(4) 0	(3) + 171	(1) + 387	(4) + 565			

von Herrn Shenstone. Für die Linie 4248,9 erhielt Herr Shenstone (seine Messungen wurden mit einer kleinen Lummerplatte gemacht) die Aufspaltung 169; ich halte aber den Wert 157 für richtiger.

Von früheren Autoren hat Back[1]) Messungen der Resonanzlinien 3247 und 3274 veröffentlicht, von denen aber schon früher gezeigt wurde[2]), daß sie auf Selbstumkehr beruhen. Im Schülerrohr kommen bei allen Stromstärken über 50 mA die beiden Komponenten einzeln in Selbstumkehr, so daß man zunächst je vier Komponenten zu haben glaubt. Der Abstand von je zweien dieser Komponenten hängt aber von der Stromstärke ab, und bei langfristigen Aufnahmen mit nur 30 mA gelingt es, zwei einfache Komponenten vom Intensitätsverhältnis etwa 2 : 1 in jeder der Resonanzlinien zu erhalten. Später sind dieselben Linien von S. Frisch[3]) mit einem Konkavgitter gemessen worden. Er erhält ebenfalls zwei Komponenten in beiden Linien und mißt für 3274 als Aufspaltung 381, für 3247 352.

---

[1]) E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 368, 1923.
[2]) Siehe R. Ritschl, Die Naturwissenschaften **19**, 690, 1931.
[3]) S. Frisch, ZS. f. Phys. **71**, 89, 1931.

Green und Wulff[1]) messen ebenfalls mit einem Konkavgitter für dieselben Linien je eine Aufspaltung von 410. An Hyperfeinstrukturmessungen in Kupfer liegen außerdem noch die beiden Arbeiten von Janicki[2]) und Wali Mohammad[3]) vor. Beide Autoren arbeiten mit Vakuumbogen und messen die Linien 5782, 5700, 4704 und 4275 in guter gegenseitiger Übereinstimmung. Mit der hier benutzten gekühlten Lichtquelle konnten in diesen Linien bedeutend mehr Komponenten aufgelöst und gemessen werden, doch stimmt die Lage der stärksten mit den Messungen dieser Verfasser überein. Vorläufige Messungen mit dem Ofen gab für einige sichtbare Linien der Verfasser[4]).

Von nicht in der Tabelle enthaltenen Linien zeigen folgende wichtige Linien keine meßbare Aufspaltung: 5220,1, 5218,2, 4530,8, 4480,3[5]), 4062,6 und 4022,6[5]). 3036,1 konnte nicht gemessen werden, hat aber sicher eine breite Struktur, ebenso auch 3337,8 und 3440,5. Wie die Messungen zeigen, haben also fast alle starken Kupferlinien zwischen 6000 und 2400 Å sehr deutliche und komponentenreiche Strukturen, die sich meist über eine halbe Schwingungszahl erstrecken. Für die Beurteilung der Kupferlinien als Normalen und der vorliegenden interferometrischen Messungen der Kupferwellenlängen, die bei den starken Linien fast überall bis auf ein tausendstel cm^{-1} genau angegeben worden sind, spielt diese Tatsache eine wichtige Rolle.

Analyse der Termaufspaltungen.

(Vgl. hierzu die Fig. 3 bis 19.)

In einer Arbeit von Ruark und Chenault[6]) ist zuerst darauf hingewiesen worden, daß die Feinstrukturen, die in den Arbeiten von Janicki, Wali Mohammad und Back angegeben sind, durch Aufspaltungen der an diesen Linien beteiligten Terme, vor allem des Grundterms ^2S und der tiefen ^2D-Terme, gedeutet werden müssen. Zu weitergehenden Schlüssen reichte damals weder die Termanalyse des Kupferspektrums noch die Feinstrukturbeobachtung aus. In der erwähnten Notiz des Verfassers[7]) wurden schon gewisse Anhaltspunkte über die Aufspaltung der Terme $1\,^2S$,

---

[1]) J. B. Green u. J. Wulff, Nature **127**, 891, 1931.

[2]) L. Janicki, Ann. d. Phys. **29**, 833, 1909.

[3]) Ch. Wali Mohammad, Astrophys. Journ. **39**, 185, 1914.

[4]) R. Ritschl, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **10**, 33, 1929; ZS. f. Instrkde. **51**, 170, 1931.

[5]) Von den Linien 4480 und 4022 konnten keine Aufnahmen erhalten werden, die die Aufspaltung des $2\,^2P_{1/2}$-Terms aufzulösen gestatten ($\Delta\nu = 28$).

[6]) A. Ruark u. R. L. Chenault, Phil. Mag. **50**, 937, 1925.

[7]) R. Ritschl, Die Naturwissenschaften a. a. O.

$2\,^2P$ und $a\,^4P_{1/2}$ gegeben. Inzwischen ist nun die Analyse der Termaufspaltungen, soweit sie aus den Messungen hergeleitet werden kann, gelungen und soll im folgenden dargestellt werden. Die zugrunde gelegte Grobstrukturanalyse und die Bezeichnung der Terme ist die von Shenstone in seiner Hauptarbeit über das Kupferbogenspektrum[1]) gegebene. Darin werden die Terme des alkaliähnlichen Dublettsystems, die zur Elektronenkonfiguration (d^{10}) des Ions Cu II gehören, mit Laufzahlen, beim Grundterm ^2S mit 1 beginnend, bezeichnet; das metastabile tiefe D-Dublett der Konfiguration ($d^9\,s^2$) erhält die Bezeichnung $m\,^2D$; die Terme der Elektronenordnung ($d^9\,sp$) erhalten die Bezeichnung a, also $a\,^2P$, $a\,^4F$ usw., soweit sie zum Term ^3D des Cu II gehören, während mit c die Terme der Konfiguration ($d^9\,s\cdot s$) bezeichnet werden (ebenfalls Grenzterm ^3D). Das Schema der auf Feinstruktur untersuchten Termkombinationen zeigt Fig. 19.

In der Frage nach der Größe des Kernmoments war schon von Shenstone in einem kurzen Sitzungsbericht[2]) die Vermutung ausgesprochen worden, daß sein Wert $^3/_2$ beträgt, und diese Vermutung war vom Verfasser in der zitierten Notiz (Naturwissenschaften) wiederholt worden.

Zum Beweis, daß diese Annahme richtig ist, ist der Grundterm und seine Kombinationen nicht geeignet; die Terme $m\,^2D_{3/2,\,5/2}$ zeigen zwar genügende Aufspaltungen, doch sind die beobachteten Strukturen komplizierter, als daß man sie durch einfache Aufspaltung der Terme durch ein Kernmoment erklären könnte. Dagegen lassen sich eine Reihe von Linien, die Kombinationen mit dem Term $c\,^4D_{7/2}$ darstellen und die alle in der Hauptsache vier regelmäßig abschattierte Komponenten zeigen, nur durch die Annahme eines Kernmoments von $^3/_2$ deuten. Die gesamte Analyse wird den Beweis dafür erbringen.

Um nun zu einer Erklärung der $m\,^2D$-Terme zu gelangen, die in den meisten der starken ultravioletten Linien vorkommen, beginnen wir mit den Resonanzlinien $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2,\,3/2}$. Die gemessene kleine Differenz in den Aufspaltungen dieser Linien zeigt, daß der Hauptanteil der Aufspaltung erwartungsgemäß dem ^2S-Term zuzuschreiben ist und daß die in den Linien 5782 und 5700, $m\,^2D_{3/2} - 2\,^2P_{1/2,\,3/2}$ gemessenen Strukturen fast vollständig dem D-Term entspringen müssen. Dafür spricht auch die wesentliche Gleichheit in der Struktur dieser beiden Linien. In beiden Linien ist aber die danach aus irgendeinem Kernmoment zu erwartende Struktur schon gestört durch je eine schwache Komponente im Abstand + 73 von der ersten starken. Es wurde nun versuchsweise angenommen, daß diese

[1]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. (2) **28**, 449, 1926.
[2]) A. G. Shenstone, ebenda (2) **37**, 1023, 1931.

Komponente einer dem schwächeren Isotop angehörenden Struktur zuzuordnen ist. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden ersten Komponenten entspricht schätzungsweise dem Mischungsverhältnis der Kupferisotopen 63 und 65 von 1 : 2,5, wie es aus dem Atomgewicht 63,57 des Kupfers folgt. Es wurde weiter angenommen, daß beide Isotope das gleiche Kernmoment haben; andernfalls würde man überhaupt keine Linien einheitlicher Struktur wie die oben erwähnten finden. Schließlich wurde angenommen, daß der Aufspaltungsfaktor bei dem Term $m\,^2D_{3/2}$ für beide Isotope der gleiche ist, und daß die zweite starke Komponente wieder dem häufigeren Isotop angehört. Für einen unmeßbar klein aufgespaltenen $2\,^2P_{3/2}$-Term ergab sich so ein theoretisches Linienbild der Linie 5700, wie es Fig. 3 zeigt. Der Vergleich mit der Messung könnte höchstens wegen der Lage der letzten schwachen Komponente einen etwas größeren Aufspaltungsfaktor des schwächeren Isotops vermuten lassen;

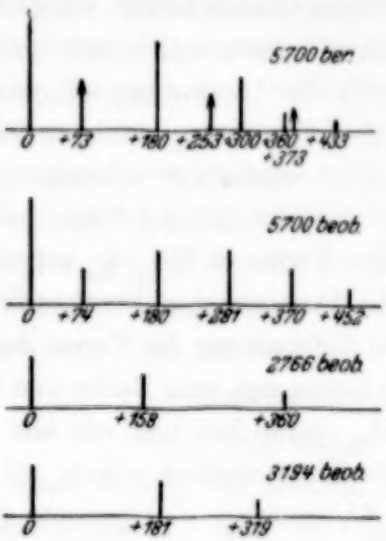


Fig. 3 [1]).

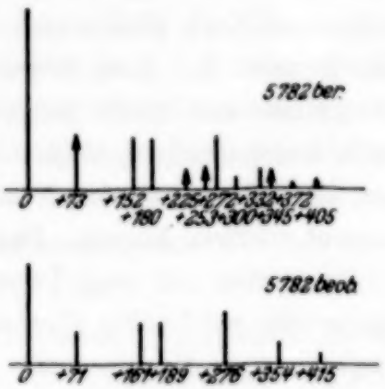


Fig. 4.

Komponente + 281 in 5700 ist auffallend scharf.

doch ist die Meßgenauigkeit für diese nur auf ein oder zwei Platten eben erkennbare Komponente zu gering, um hier zahlenmäßig etwas aussagen zu können.

Die Linie 5782 ist im wesentlichen analog gebaut wie die 5700; nur ist eine deutliche Verdopplung der dritten Komponente zu messen. Diese

[1]) Die Berechnung der Intensitäten erfolgte nach E. L. Hill, Proc. Nat. Ac. Sci. **15**, 779, 1929. Die Komponenten, die dem schwächeren Isotop zugeordnet sind, wurden mit einer Pfeilspitze versehen.

Es wurden nur die Komponenten des selteneren Isotops eingezeichnet, die den sogenannten Diagonalgliedern der Feinstrukturmultipletts entsprechen.

In allen Figuren sind die Schwingungszahldifferenzen im gleichen Maßstab gezeichnet, wachsende Schwingungszahl nach rechts. Die Intensitäten sind durch Höhe der Komponentenstriche in willkürlichem relativem Maß gezeichnet.

ist zweifellos der Aufspaltung des $2\,^2P_{1/2}$-Terms zuzuschreiben. Im übrigen bestätigt die Beobachtung die über den $m\,^2D_{3/2}$-Term gemachten Annahmen (Fig. 4).

Bis jetzt ergeben sich folgende Resultate:

$2\,^2P_{3/2}$ *scharf*;

$2\,^2P_{1/2}$, *Aufspaltungsfaktor* $a = +14$;

$m\,^2D_{3/2}$, $a = +60$. *Isotopenverschiebung* $= 73$.

Die letztere hat den Sinn, daß das seltenere Isotop, Cu 65, also das schwerere, tiefer liegt, d. h. den größeren Termwert hat. Das ist der Sinn, der durch Veränderung der Rydbergkonstante zu erwarten ist, wenn auch die Größe eine andere ist.

Der Wert des Aufspaltungsfaktors von $2\,^2P_{1/2}$, $a = +14$, wird weiter bewiesen durch die Linie 5153,2, $2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$, die eine deutliche Duplizität von 29 zeigt. Der D-Term ist nicht meßbar aufgespalten.

Der andere tiefe D-Term, $m\,^2D_{3/2}$, kombiniert mit $2\,^2P_{3/2}$ in der Linie 5105,5, deren Struktur ganz auf den unteren Term zurückzuführen ist, da nach Aussage der 5700 der obere nicht aufspaltet. Auch diese Struktur ist nicht durch ein einfaches Kernmoment zu erklären. Wie Fig. 5 zeigt, gibt die Annahme eines Aufspaltungsfaktors $a = +22$ und einer Isotopieverschiebung von 85 in dem gleichen Sinne wie bei $m\,^2D_{3/2}$ die Beobachtung befriedigend wieder. Da das Ende der Linie nicht mehr aufgelöst ist, kann diese Aussage nicht mit besonders großer Genauigkeit gemacht werden. Der Raum zwischen der ersten und der zweiten Komponente ist klar, deshalb muß die Isotopenverschiebung mindestens 85 sein. Auch zwischen der zweiten und der dritten Komponente ist kein Untergrund, und die im Ende der Linie vorhandene Gesamtintensität verbietet auch eine Isotopenverschiebung bis zur dritten Komponente und einen so kleinen Aufspaltungsfaktor, daß die Totalbreite erreicht wird. Es bleibt daher nur die Annahme einer Verschiebung der angegebenen Größe und eines nicht wesentlich geänderten Aufspaltungsfaktors. Wir haben also

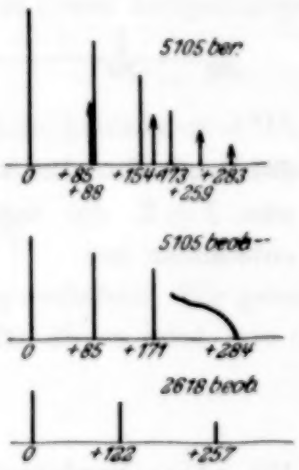


Fig. 5.

$m\,^2D_{3/2}$, $a = +22$, *Isotopenverschiebung* $= 85$.

Der aus zwei direkten Messungen festgelegte Term $2\,^2P_{1/2}$ erlaubt nun die Festlegung des Grundterms $1\,^2S_{1/2}$ aus den Resonanzlinien. Diese selbst sind jedoch, wie oben ausgeführt, nur bei ganz schwachen Strömen umkehrfrei zu erhalten und auch dann noch von einer gewissen Breite, so daß die Meßgenauigkeit dieser Linien nicht besonders groß ist. Genauer ließ sich die Grundtermaufspaltung aus den Linien 2441,6 und 2492,1 ermitteln, $1\,^2S_{1/2} - a\,^4P_{1/2,\,3/2}$. In diesen tritt die Grundaufspaltung im ganzen dreimal als Differenz ungestört liegender Komponenten auf, aus denen wir sie zu

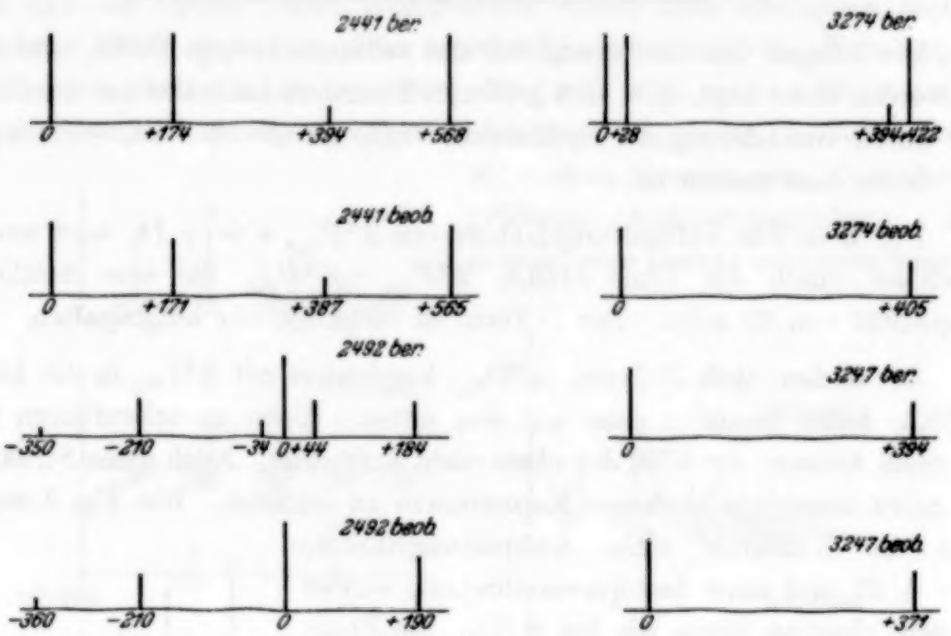


Fig. 6.

394 ermitteln. Die vier mit dem Grundterm kombinierenden Linien zeigt nun Fig. 6, die unter Zugrundelegung folgender Aufspaltungsfaktoren entstanden ist:

$$\underline{1\,^2S_{1/2},\ a = +\,197,}$$
$$\underline{a\,^4P_{1/2},\ a = +\,\ 87,}$$
$$\underline{a\,^4P_{3/2},\ a = +\,\ 70.}$$

Mit $a\,^4P_{1/2}$ kombiniert in der Linie 4248,9 der Term $c\,^4D_{1/2}$. Diese Linie wurde mit Sicherheit doppelt mit einer Aufspaltung von 157 gemessen. Das läßt auf einen Aufspaltungsfaktor

$$\underline{c\,^4D_{1/2},\ a = -\,22}$$

schließen, nur so ist die Verkleinerung der Aufspaltung zu verstehen. Dieser Term ist der einzige, bei dem ein negativer Faktor gefunden wurde.

Mit den tiefen D-Termen existieren noch die beiden Kombinationen 2766,4 und 2618,4. Diese Linien kommen in der Hohlkathode nur äußerst schwach, so daß nur die ungefähre Struktur dieser Linien gemessen werden konnte. Es sind die Übergänge $m\,{}^2D_{3/2,\,5/2} - 3\,{}^2P_{3/2}$. Von letzterem Term kann man annehmen, daß er keine meßbare Aufspaltung zeigt. Die Strukturen sollten daher denen der beiden grünen Linien 5700 und 5105 vollkommen gleichen. Die beobachteten Aufspaltungen sind in den Fig. 3 und 5 mit eingezeichnet, und man sieht, daß Richtung der Abschattierung und Größe der Totalaufspaltung dieser Erwartung entsprechen.

Um zur Festlegung des wichtigen Terms $c\,{}^4D_{7/2}$ zu gelangen, der durch seine beiden unkompensierten s-Elektronen eine besonders weite Auf-

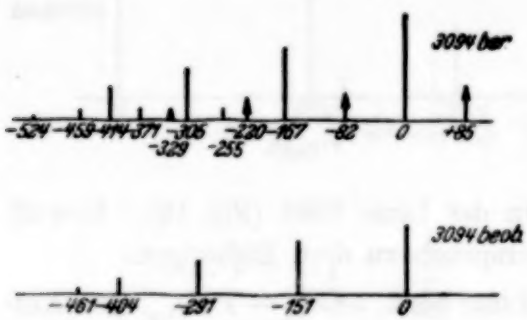


Fig. 7.

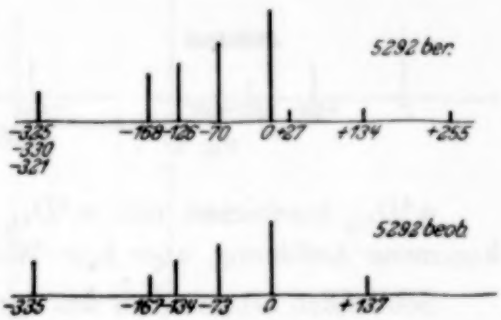


Fig. 8.

spaltung hat und viele starke Linien bestimmt, gehen wir zunächst in der Linie 3094 von $m\,{}^2D_{5/2}$ zu $a\,{}^4D_{7/2}$. Die Messung ist mit einem Aufspaltungsfaktor

$$a\,{}^4D_{7/2},\quad a = +\,51$$

am besten wiedergegeben (Fig. 7). Mit diesem Term kombiniert $c\,{}^4D_{7/2}$ in der Linie 5292. Wir entnehmen dem Aufspaltungsbild einen Aufspaltungsfaktor für

$$c\,{}^4D_{7/2},\quad a = +\,65 \text{ (Fig. 8).}$$

Dies Resultat können wir aber noch auf anderem Wege erhalten. Wir gehen von $m\,{}^2D_{3/2}$ in der Linie 3530 zum Term $a^4F_{5/2}$; für diesen wird, wie in Fig. 9 dargestellt,

$$a\,{}^4F_{5/2},\quad a = +\,15.$$

Kombinieren wir diesen Term mit dem vorher bestimmten $c\,{}^4D_{7/2}$, so erhalten wir ein theoretisches Bild für die Linie 4797, das mit dem beobachteten gut übereinstimmt (Fig. 10).

Von dem so bestimmten Term $c\,{}^4D_{7/2}$ gehen wir, um eine weitere Stütze für die Richtigkeit der gewählten Faktoren zu erhalten, zum Term

$$a\,{}^4D_{5/2};\quad a = +\,40$$

ist der Aufspaltungsfaktor, den wir wählen müssen, um die Struktur der Linie 5554 zu erklären (Fig. 11).

Dadurch ist dann die Linie 3010, $m\,^2D_{5/2} - a\,^4D_{5/2}$ festgelegt. Ihre theoretische Struktur konnte zwar nur unvollkommen aufgelöst werden, doch steht die Beobachtung nicht im Widerspruch zur Erwartung (Fig. 12).

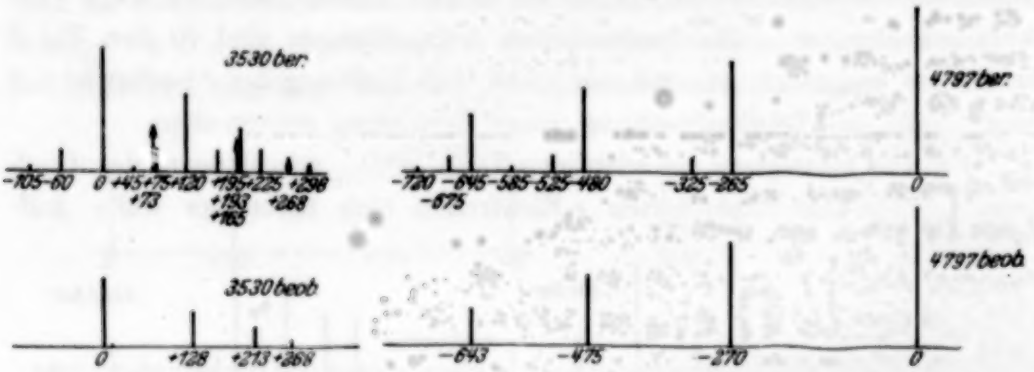


Fig. 9. Fig. 10.

$a\,^4D_{5/2}$ kombiniert mit $m\,^2D_{3/2}$ in der Linie 3208 (Fig. 12). Unvollkommene Auflösung, aber kein Widerspruch zu dem Bisherigen.

Schließlich erhalten wir aus der Linie 5352, $a\,^2F_{5/2} - c\,^4D_{7/2}$, den Aufspaltungsfaktor dieses Terms (Fig. 13)

$$a\,^2F_{5/2},\ a = +25.$$

Mit diesem Faktor stehen in Einklang die Beobachtungen an den unvollkommen aufgelösten Linien 3073 und 3279, $m\,^2D_{3/2,\,5/2} - a\,^2F_{5/2}$ (Fig. 14).

Durch zwei Kombinationen mit bekannten Termen ist jetzt weiter festzulegen der Term $a\,^2D_{5/2}$. Es sind die Linien 2997 und 2824, $m\,^2D_{3/2,\,5/2} - a\,^2D_{5/2}$, deren Hyperfeinstruktur durch den Faktor

$$a\,^2D_{5/2},\ a = +80$$

darzustellen ist (Fig. 15). Von den tiefen D-Termen kombiniert nun noch $m\,^2D_{3/2}$ mit $a\,^4D_{3/2}$, und zwar in der Linie 3194, aus der der Faktor

$$a\,^4D_{3/2},\ a = 0$$

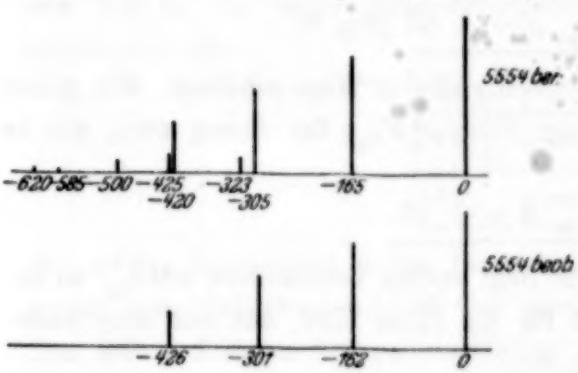


Fig. 11.

abgeleitet werden kann; d. h. die Auflösung der Linie ist nur unvollkommen, läßt aber erkennen, daß der $a\,^4D_{3/2}$-Term nur eine kleine Aufspaltung

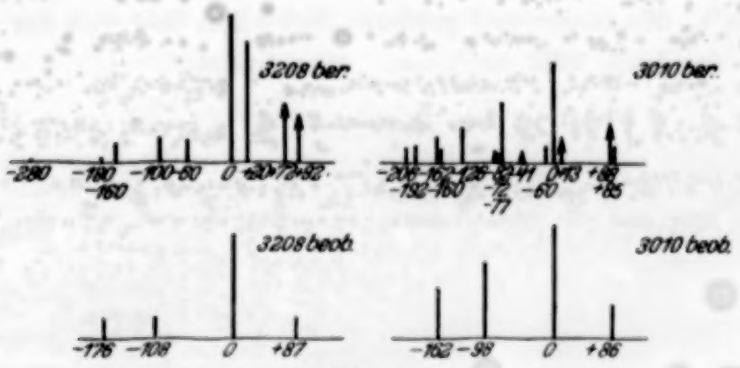


Fig. 12.

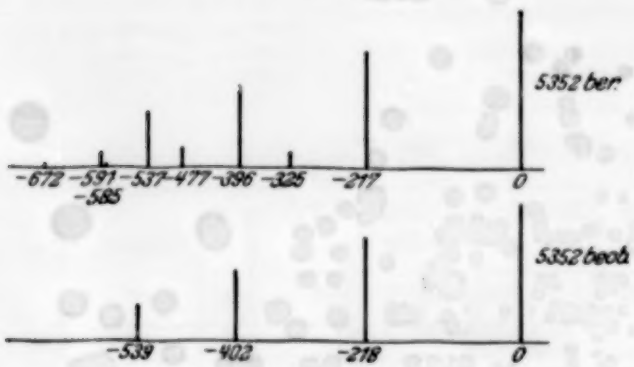


Fig. 13.

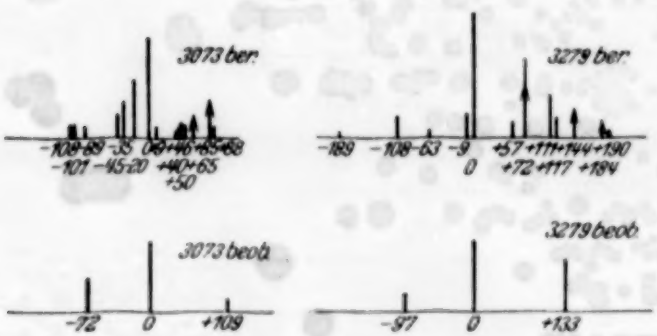


Fig. 14.

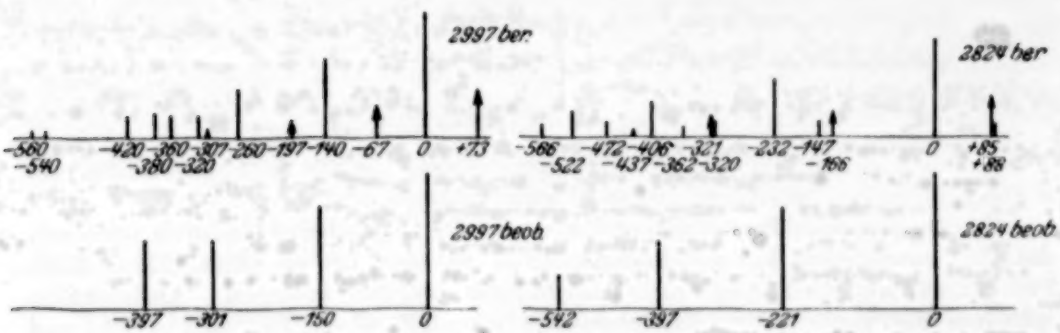


Fig. 15.

haben kann[1]). Mit bedeutend größerer Sicherheit läßt sich der Faktor für $a\,^2F_{7/2}$ aus der Linie 2961 herleiten. Man findet

$$a\,^2F_{7/2},\ a = +\,62 \text{ (Fig. 16).}$$

Es bleiben nun noch drei Terme übrig, die nur aus Kombinationen mit dem Term $c\,^4D_{7/2}$ festgelegt werden können. Es sind dies die Terme $a\,^4F_{7/2,\,9/2}$

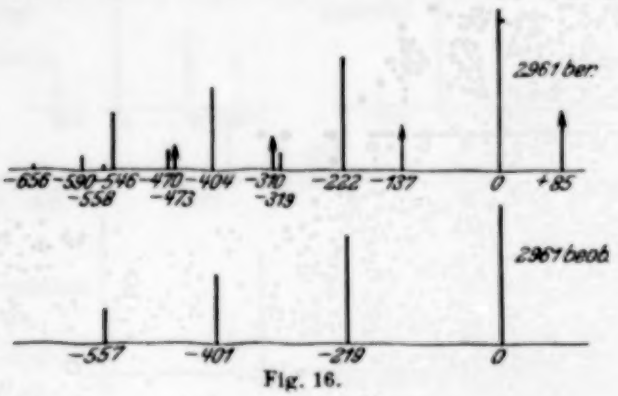


Fig. 16.

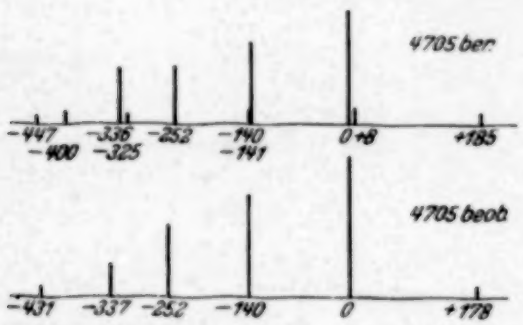


Fig. 17.

und $a\,^4P_{5/2}$ in den Linien 4705, 4651 und 4275 (Fig. 17 und 18). Aus ihnen werden die Faktoren wie folgt festgelegt:

$$a\,^4F_{7/2},\ a = +\,38,$$

$$a\,^4F_{9/2},\ a = +\,43,$$

$$a\,^4P_{5/2},\ a = +\,65.$$

Damit sind alle beobachteten Feinstrukturen auf die Aufspaltungen der beteiligten Terme zurückgeführt.

Die hier gegebene Analyse der Kupferhyperfeinstrukturen wird wahrscheinlich noch in manchen Punkten zu korrigieren sein[2]). Doch scheint

[1]) Die Linie ist mit in Fig. 3 eingezeichnet, die die Kombinationen des $m\,^2D_{3/2}$-Terms mit scharfen oberen Termen darstellt.

[2]) Die gegebene Deutung der Terme $m^2\,D_{3/2,\,5/2}$ scheint dadurch unsicher, daß die erwarteten Isotopenkomponenten in den Linien 3094, 3194, 3530, 2997, 2824 und 2961 noch nicht beobachtet werden konnten. Andererseits sprechen die gemessenen Komponenten in 3010, + 86; in 3208, + 87; und in 3073, + 109 für die Richtigkeit der angenommenen Isotopieverschiebung.

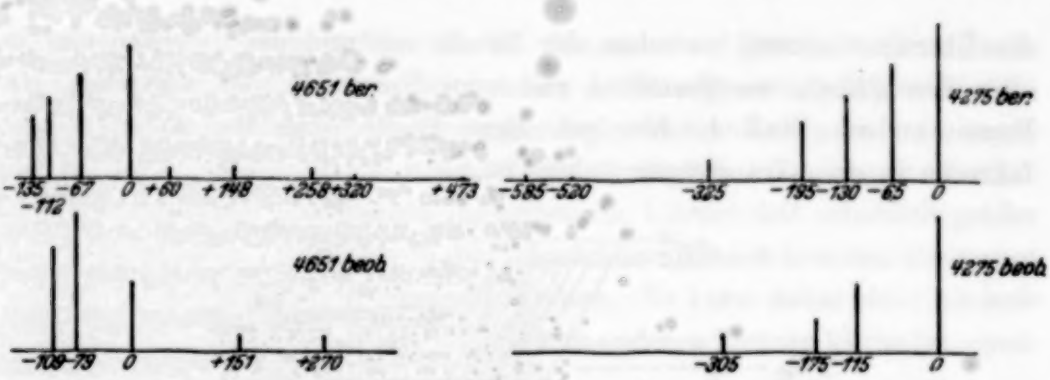


Fig. 18.
Die starken Komponenten sind überstrahlt und konnten nicht ganz getrennt werden.

Term	Totalaufspaltung [1]	Aufspaltungsfaktor	Linien, in denen der Term beobachtet wurde
$(3d^{10}\,4s)\,1\,^2S_{1/2}$	390	$a = +195$	3274, 3247, 2441, 2492
$(3d^9\,4s^2)\,m\,^2D_{5/2}$	198	$a = +22$	2618, 2824, 2961, 3010, 3094, 5105
Isotopieverschiebung	= 85		3073
$m^2\,D_{3/2}$	360	$a = +60$	2766, 2997, 3194, 3208, 3530
Isotopieverschiebung	= 72		5700, 5782
$(3d^{10}\,4p)\,2\,^2P_{1/2}$	28	$a = +14$	5782, 3274, 5153
$2\,^2P_{3/2}$	0	$a = 0$	5700, 5105, 3247
$(3d^9\,4s\,4p)\,a\,^4P_{1/2}$	174	$a = +87$	2441, 4249
$a\,^4P_{3/2}$	420	$a = +70$	2492
$a\,^4P_{5/2}$	585	$a = +65$	4275
$(3d^9\,4s\,4p)\,a\,^4F_{5/2}$	135	$a = +15$	3530, 4797
$a\,^4F_{7/2}$	456	$a = +38$	4705
$a\,^4F_{9/2}$	655	$a = +43$	4651
$(3d^9\,4s\,4p)\,a\,^4D_{3/2}$	0	$a = 0$	3194
$a\,^4D_{5/2}$	360	$a = +40$	5554, 3208, 3010
$a\,^4D_{7/2}$	622	$a = +51$	5292, 3094
$(3d^9\,4s\,4p)\,a^2\,F_{5/2}$	225	$a = +25$	5352, 3073, 3279
$a^2\,F_{7/2}$	744	$a = +62$	2961
$(3d^9\,4s\,4p)\,a\,^2D_{5/2}$	720	$a = +80$	2824, 2997
$(3d^9\,4s\,5s)\,c\,^4D_{1/2}$	− 44	$a = -22$	4249
$c\,^4D_{7/2}$	780	$a = +65$	5554, 5352, 5292, 4797
			4705, 4651, 4275

[1]) Als Totalaufspaltung ist der Abstand des größten vom kleinsten Feinstrukturterm des häufigeren Isotops verstanden.

die Übereinstimmung zwischen der Erwartung und der Beobachtung in allen den Fällen, wo Terme in mehreren Kombinationen auftreten, ein Beweis zu sein, daß die hier getroffene Bestimmung der Aufspaltungsfaktoren in den Grundzügen richtig ist.

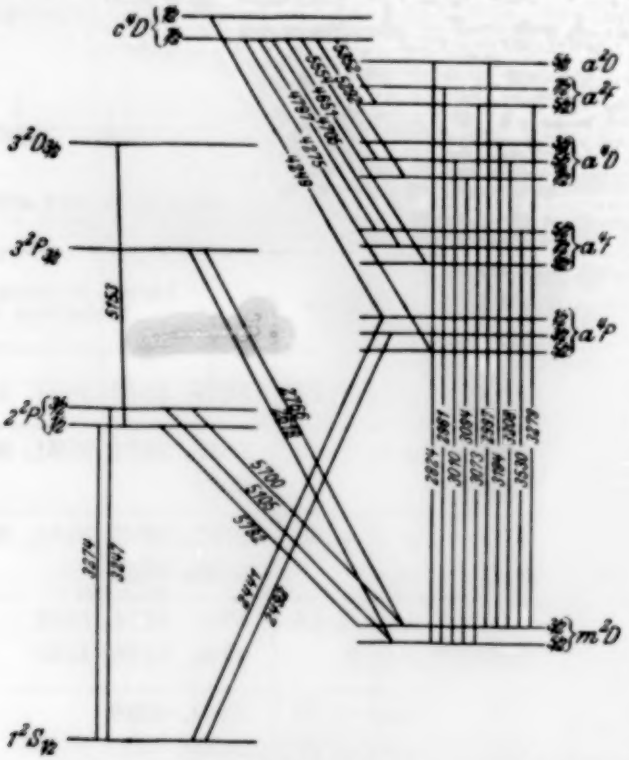


Fig. 1 Termschema der auf Feinstruktur untersuchten Cu-Linien. (Nicht maßstäblich.)

Wir geben nun eine Übersicht über alle Terme, deren Aufspaltungsfaktoren bestimmt werden konnten. Die Tabelle enthält die Elektronenkonfiguration, den Term, die Totalaufspaltung, den Aufspaltungsfaktor und die Linien, aus deren Hyperfeinstrukturen letzterer gewonnen ist.

Diskussion der Ergebnisse.

Die einzige nachgewiesene Isotopenverschiebung findet sich in dem tiefen D-Dublett der Konfiguration $d^9 s^2$. Sie beträgt 0,072 Schwingungseinheiten im $^3/_2$-Term, 0,085 Einheiten im $^5/_2$-Term und liegt, wie gezeigt wurde, so, daß der Termwert für das schwerere Isotop größer ist. Ob die Schwerpunkte bei den übrigen Termen exakt zusammenfallen, läßt sich nur innerhalb der Meßgenauigkeit angeben. Diese ist, wie auch aus der Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturen ersichtlich ist, naturgemäß bei den Termen, die starke Kombinationen

im Sichtbaren zeigen, größer als bei den nur im Ultraviolett zur Beobachtung kommenden. Zwar wächst das Auflösungsvermögen des Stufengitters mit abnehmender Wellenlänge, doch sind auch die Anforderungen an Temperaturkonstanz und Erschütterungsfreiheit bei den langen erforderlichen Lichtwegen und Belichtungszeiten im Ultraviolett erheblich größer als im Sichtbaren. Manche von den schwächeren Linien konnten überhaupt nur mit dem Fabry-Perot gemessen werden. Es kann daher nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, daß noch in anderen Termen kleine Isotopenverschiebungen existieren.

Die Existenz einer Verschiebung in den tiefen D-Termen hat ein Analogon in Hg II, wo Schüler[1]) ebenfalls eine große Isotopenverschiebung im Term $5d^9\,6s^2\,{}^2D_{5/2}$ fand. Hier liegen die Isotopen so geordnet, daß das schwerste den kleinsten Termwert hat. Die Größe der Verschiebung in Hg II ist mit 0,5 cm^{-1} etwa sechs mal so groß wie im entsprechenden Kupferterm. Schüler findet außerdem noch eine Verschiebung in dem Term 39310, der nach Paschen[2]) der Term $3\,{}^2P_{3/2}$ des einfachen Dublettsystems, nach McLennan, McLay und Crawford[3]) ein Term des zweiten Systems ist. Anscheinend fehlt in Kupfer die entsprechende Termverschiebung.

Aus beiden Spektren ersieht man also, daß die Konfiguration $d^9\,s^2$ für eine Isotopieverschiebung besonders günstig ist.

Die aus dem Kernmoment resultierende Feinstruktur hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Beide Isotope haben das Kernmoment $i = {}^3/_2$.
2. Die Richtung der Aufspaltung ist bei beiden Isotopen gleich.
3. Die Größe der Aufspaltung ist bei beiden Isotopen, auch im Fall der Isotopenverschiebung, innerhalb der Meßgenauigkeit gleich. Größe und Richtung der Aufspaltung durch das Kernmoment in Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration läßt sich an Hand der Tabelle S. 21 verfolgen.

Im gewöhnlichen Dublettsystem, wo ein Valenzelektron außerhalb der abgeschlossenen Schale von zehn 3 d-Elektronen läuft, zeigt der Grundterm $1\,{}^2S_{1/2}$ erwartungsgemäß die größte beobachtete Aufspaltung. Der Aufspaltungsfaktor ist $a = +\,197$, d. h. die Hyperfeinstrukturmultipletts liegen normal, der Term mit dem größten f liegt am höchsten. Leider wurde noch keine Kombination des $2\,{}^2S$-Terms beobachtet. Die Linien 4530,8 und 4480,3, die Kombinationen mit dem Term $3\,{}^2S$ darstellen, sind

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **76**, 14, 1932; s. auch K. Murakawa, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **18**, 299, 1932.

[2]) F. Paschen, Sitzungsber. d. Pr. Akad. d. Wiss. **32**, 2, 1928.

[3]) J. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 41, 1931.

so eng, daß für diese Quantenbahn des s-Elektrons schon keine meßbare Aufspaltung mehr angegeben werden kann. Im einfachen Dublettsystem wurde dann nur noch eine Aufspaltung im $2\,^2P_{1/2}$-Term von 0,028 cm^{-1} festgestellt (normal), während für $2\,^2P_{3/2}$ die Aufspaltung viel kleiner sein muß.

Die großen Aufspaltungen des zweiten Termsystems lassen sich für die Konfigurationen $3\,d^9\,4\,s\,4\,p$ und $3\,d^9\,4\,s\,5\,s$, die zu einem beträchtlichen Teil beobachtet werden konnten, nach den einfachen Modellvorstellungen des Russell-Saundersschen Kopplungsschemas wenigstens qualitativ verstehen. In diesen Fällen wird die Kopplung hauptsächlich besorgt durch das eine unkompensierte $4\,s$-Elektron. Im Falle strenger Russell-Saunders-Kopplung würde man nach White[1]) die Totalaufspaltung eines Terms proportional setzen dem Kosinus des Winkels zwischen s-Vektor und J-Vektor.

Wir vergleichen die Totalaufspaltungen innerhalb des $a\,^4P$-Gebildes.

Term	cos (sJ)	Totalaufspaltung	
		gemessen	berechnet
$a\,^4P_{5/2}$	1	**585**	**585 · 1**
$a\,^4P_{3/2}$	0,76	**420**	585 · 0,76 = **445**
$a\,^4P_{1/2}$	1	**174**	**585 · 1**; hier steht aber der L-Vektor antiparallel

Der entsprechende Dubletterm ist nicht beobachtet.

Term	cos (sJ)	Totalaufspaltung	
		gemessen	berechnet
$a\,^4D_{7/2}$	1	**622**	**622 · 1**
$a\,^4D_{5/2}$	0,61	**360**	622 · 0,61 = **374**
$a\,^4D_{3/2}$	0,07	**0**	622 · 0,007 = **43**

Es ist der Term $a\,^2D_{5/2}$ gemessen worden, bei dem ebenfalls cos (sJ) = 1 ist. Nur der Spin des p-Elektrons steht jetzt antiparallel. Die Aufspaltung ist mit 720 noch größer als bei $a\,^4D_{7/2}$.

Term	cos (sJ)	Totalaufspaltung	
		gemessen	berechnet
$a\,^4F_{9/2}$	1	**655**	**655 · 1**
$a\,^4F_{7/2}$	0,5	**456**	655 · 0,5 = **328**
$a\,^4F_{5/2}$	− 0,1	+ **185**	655 · (− 0,1) = **− 65,5**

[1]) H. E. White, Phys. Rev. **34**, 1404, 1929.

Für $a\,^2F_{7/2}$, das aus $a\,^4F_{9/2}$ wieder nur durch Umklappen des p-Spins entstehen sollte, also $\cos(sJ) = 1$ hat, ist die Aufspaltung mit 744 wieder vergrößert. $a\,^2F_{5/2}$ hat eine Totalaufspaltung von + 225, das steht mit dem zu erwartenden $\cos(sJ) = -1$ gar nicht in Übereinstimmung. Hier steht wieder der L-Vektor antiparallel.

Der Konfiguration $3\,d^9\,4\,s\,5\,s$ entspringen die beiden Terme $c\,^4D_{1/2,\,7/2}$. Es wurden die Aufspaltungen — 44 und + 780 gemessen. Das Umklappen der beiden s-Spinvektoren macht sich wenigstens im Negativwerden der Aufspaltung bemerkbar.

Die Gültigkeit der aus der Russell-Saunders-Kopplung hergeleiteten Kosinusbeziehung kann von vornherein nicht streng erwartet werden, da nach Aussage der Termdifferenzen der Grobstruktur diese Kopplungsbeziehungen in den Kupfertermen sicher in weitem Maße gestört sind. In Anbetracht der hier beobachteten Unregelmäßigkeiten muß sogar die Übereinstimmung in den ^4P- und ^4D-Termen als überraschend gut bezeichnet werden.

Auffallend ist auf jeden Fall die große Aufspaltung im tiefen D-Dublett. Denn bei der Konfiguration d^9s^2 sollte man eine vollständige gegenseitige Kompensation der beiden äquivalenten s-Elektronen erwarten. Tatsächlich wurde in den beiden Termen eine Aufspaltung von 198 im $^5/_2$-Term, von 360 im $^3/_2$-Term beobachtet.

Wenn die erwartete Kompensation der beiden s-Elektronen tatsächlich vorhanden ist, so müßte die große Aufspaltung dem Rumpf d^9 zugeschrieben werden. Da alle hier beobachteten Terme der Grenze ^3D des Ions Cu II angehören, so stand (in Ausdrücken der LS-Kopplung) immer das resultierende d-Spinmoment parallel mit dem 4 s-Spin. Es kann also nicht gesagt werden, wieviel d^9 allein zur Kopplung beiträgt. Möglich ist natürlich auch, daß infolge der gestörten Kopplungsverhältnisse die beiden s-Spinvektoren eine resultierende Wirkung mit dem Kern zu geben vermögen.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Laboratorium des Präsidenten, den 9. September 1932.

Über die Sautersche Methode zur Lösung der Diracgleichung ohne Spezialisierung der Operatoren.

Von **K. Bechert** in München.

(Eingegangen am 23. August 1932.)

Die Sautersche Methode wird vereinfacht durch geeignete Anordnung der 16 Spinoperatoren Γ_ν; dabei greift man eine (willkürliche) Untergruppe der 16gliedrigen Γ-Gruppe heraus. Die 16 Wellengleichungen können auf verschiedene Weise lorentzinvariant gemacht werden; die Forderung, daß die Wellenfunktionen ψ_ν sich speziell wie Spinoren transformieren sollen, führt von selbst dazu, die 16 Wellengleichungen auf die vier üblichen (Diracschen) Differentialgleichungen zu reduzieren. Im Anhang wird eine einfache Regel zur Berechnung komplizierterer Ausdrücke wie $\bar{\psi}\gamma_k\gamma_l \cdots \gamma_n\psi$ gegeben.

§ 1. Sauter[1]) hat eine Methode angegeben, nach der man die Diracsche Wellengleichung lösen kann, ohne etwas über die Form der „Spinoperatoren" γ_l vorauszusetzen. Man erhält nach dieser Methode 16 Differentialgleichungen für 16 Funktionen ψ_ν. Aus dem Erhaltungssatz

$$\sum_{l=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_l}(\bar{\psi}\gamma_l\psi) = 0$$

folgen aber zunächst 16 Erhaltungssätze; um die bewährte physikalische Deutung der Diracgleichung zu retten, die nur *einen* Erhaltungssatz (für den Strom $\bar{\psi}\gamma\psi$) zuläßt, muß Sauter (in der zweiten Arbeit) die Lösung

$$\psi = \sum_{\nu=1}^{16} \Gamma_\nu \psi_\nu$$

(vgl. unten) der Diracgleichung in spezieller Form ansetzen. Die Spezialisierung läuft darauf hinaus, je vier ψ_ν einander gleichzusetzen, also etwa $\psi_\nu = \psi_{\nu+4}$ zu verlangen. Damit kommt man von den 16 Wellengleichungen auf 4 zurück, die genau die von Dirac angegebene Form haben.

Es ist klar, daß man die Forderung $\psi_\nu = \psi_{\nu+4}$ im allgemeinen *nicht* erfüllen kann, im allgemeinen also *nicht* auf *einen* Erhaltungssatz für den „Strom" kommt. Denn die Forderung $\psi_\nu = \psi_{\nu+4}$ wird im allgemeinen nicht lorentzinvariant sein; die Erlaubnis, sie zu stellen, hängt davon ab, wie sich die ψ_ν transformieren. Man kann nun die Γ_ν so anordnen, daß

---

[1]) F. Sauter, ZS. f. Phys. **63**, 803; **64**, 295, 1930; mit Sauter I und II im Text bezeichnet.

die 16 Wellengleichungen in vier Quadrupel von Gleichungen zerfallen. Die letzteren bleiben bei Lorentztransformationen reinlich getrennt, wenn die ψ_ν sich wie Spinoren erster Stufe transformieren. Jedes der vier Quadrupel liefert dann dieselben physikalischen Aussagen; man braucht nur eines zu betrachten und diese Reduktion gibt gerade $\psi_\nu = \psi_{\nu+4}$.

Damit ist das Sautersche Programm, die Diracgleichung ohne a-priori-Spezialisierung zu lösen, wirklich durchgeführt. Die γ_l sind völlig willkürlich gelassen, ebenso die ψ_ν. Es ist lediglich eine Aussage über die Transformationseigenschaften der ψ_ν nötig. Daß man ohne eine solche nicht auskommt, sieht man schon daraus, daß die Diracgleichung auch invariant gemacht werden kann, wenn die ψ_ν sich ganz anders als Spinoren erster Stufe transformieren (vgl. § 3).

Im nächsten Paragraphen bringen wir die Sautersche Methode in eine übersichtliche Form, die das Rechnen mit der Diracschen Gleichung wesentlich erleichtert, wie wir glauben (vgl. die Berechnung der Ausdrücke $\overline{\psi}\gamma_k\gamma_l\cdots\gamma_n\psi$ im Anhang).

§ 2. Wir schreiben die Diracgleichung in der Form[1])

$$\left\{\sum_{l=1}^{4} p_l\gamma_l + p_5\right\}\psi = 0; \tag{1}$$

$$p_l = \frac{\partial}{\partial x_l} + i\Phi_l; \quad \Phi_l = \frac{2\pi e}{hc}\cdot \text{Viererpotential}; \quad p_5 = \frac{2\pi}{hc}E_0;$$

für die γ_l gilt:

$$\gamma_k\gamma_l + \gamma_l\gamma_k = 2\,\delta_{kl}. \tag{2}$$

Die γ_l lassen sich nach J. v. Neumann zu einer Gruppe von 16 Elementen Γ_ν erweitern:

$$\left.\begin{array}{l} 1 \\ \gamma_1\ \gamma_2\ \gamma_3\ \gamma_4 \\ \gamma_1\gamma_2\ \gamma_1\gamma_3\ \gamma_1\gamma_4\ \gamma_2\gamma_3\ \gamma_2\gamma_4\ \gamma_3\gamma_4 \\ \gamma_1\gamma_2\gamma_3\ \gamma_1\gamma_2\gamma_4\ \gamma_1\gamma_3\gamma_4\ \gamma_2\gamma_3\gamma_4 \\ \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4. \end{array}\right\} \tag{3}$$

Mit dem Sautersehen Ansatz

$$\psi = \sum_{\nu=1}^{16} \Gamma_\nu\,\psi_\nu \tag{4}$$

[1]) Für die Betrachtungen in diesem Paragraphen können die p_1 bis p_5 irgendwelche Operatoren sein, welche die γ_l nicht enthalten; sie brauchen nicht die im Text angegebene Form zu haben.

bekommt man aus (1) ein Linearaggregat von 16 Gliedern, von denen jedes einen Faktor Γ_ν enthält. Die Faktoren der einzelnen Γ_ν müssen verschwinden, weil ein Linearaggregat aus den Γ_ν nur so Null sein kann, daß alle einzelnen Gieder verschwinden. Das gibt 16 Differentialgleichungen für die 16 Funktionen ψ_ν, die im allgemeinen sehr unbequem zu handhaben sind.

Durch geeignete Anordnung der Γ_ν kann man aber erreichen, daß die Rechnungen übersichtlich werden; man braucht sogar nur vier Differentialgleichungen wirklich anzuschreiben, die anderen folgen daraus durch gesetzmäßige Indexverschiebung der ψ_ν. Wir greifen aus der Gruppe (3) eine Untergruppe heraus und zwar

$$1,\ \gamma_1,\ \gamma_3,\ \gamma_1\gamma_3. \tag{5}$$

Die anderen Elemente schreiben wir so, daß sie durch einfache Operationen aus (5) entstehen, indem wir setzen:

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
1	γ_1	γ_3	$\gamma_1\gamma_3$	$i\gamma_1\gamma_3$	$i\gamma_2$	$i\gamma_1\gamma_2\gamma_3$	$i\gamma_2\gamma_3$
Γ_9	Γ_{10}	Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_{13}	Γ_{14}	Γ_{15}	Γ_{16}
$i\gamma_3\gamma_4$	$i\gamma_1\gamma_3\gamma_4$	$i\gamma_4$	$i\gamma_1\gamma_4$	$i^2\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$	$i^2\gamma_2\gamma_3\gamma_4$	$i^2\gamma_1\gamma_2\gamma_4$	$i^2\gamma_2\gamma_4$

(6)

Die Faktoren i sind für die Rechnung bequem. Es gilt:

$$\Gamma_{5,\ldots,8} = \Gamma_{1,\ldots,4}\cdot i\gamma_1\gamma_2 \tag{7a}$$

und

$$\Gamma_{9,\ldots,16} = \Gamma_{1,\ldots,8}\cdot i\gamma_3\gamma_4. \tag{7b}$$

Daraus folgt

$$\Gamma_{13,\ldots,16} = \Gamma_{5,\ldots,8}\cdot i\gamma_3\gamma_4 = \Gamma_{1,\ldots,4}\cdot i^2\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 = \Gamma_{9,\ldots,12}\cdot i\gamma_1\gamma_2. \tag{7c}$$

Die „Umkehrungen" lauten:

$$\Gamma_{5,\ldots,8}\cdot i\gamma_1\gamma_2 = \Gamma_{1,\ldots,4}, \tag{8a}$$

$$\Gamma_{9,\ldots,16}\cdot i\gamma_3\gamma_4 = \Gamma_{1,\ldots,8}, \tag{8b}$$

$$\Gamma_{13,\ldots,16}\cdot i\gamma_1\gamma_2 = \Gamma_{9,\ldots,12}. \tag{8c}$$

Rechte Multiplikation mit $i\gamma_1\gamma_2$ verschiebt also innerhalb der gleichen Zeile von (6) um vier Stellen nach rechts oder links, rechte Multiplikation mit $i\gamma_3\gamma_4$ verschiebt in (6) vertikal von einer Zeile in die andere.

Es kommt natürlich nicht wesentlich darauf an, daß wir gerade die Untergruppe (5) ausgewählt haben; wir hätten ebensogut $1,\ \gamma_1,\ \gamma_2,\ \gamma_1\gamma_2$ oder andere Zusammenstellungen nehmen können.

Für die Diracgleichung (1) folgt aus (6) und (4):

$$\{p_1\Gamma_2 + p_2(-i\Gamma_6) + p_3\Gamma_3 + p_4(-i\Gamma_{11}) + p_5\Gamma_1\}\sum_{\nu=1}^{16}\Gamma_\nu\psi_\nu = 0. \quad (9)$$

Den Faktor von Γ_1 in (9) erhält man aus den Kombinationen:

$$\left.\begin{array}{llllll} \Gamma_2\Gamma_2 = \Gamma_1, & \text{entspricht einem Glied} & p_1\psi_2 & \text{in der Wellengleichung} \\ -i\Gamma_6\Gamma_6 = i\Gamma_1, & \text{„} & \text{„} & \text{„} & i p_2\psi_6 & \text{„ „ „} \\ \Gamma_3\Gamma_3 = \Gamma_1, & \text{„} & \text{„} & \text{„} & p_3\psi_3 & \text{„ „ „} \\ -i\Gamma_{11}\Gamma_{11} = i\Gamma_1, & \text{„} & \text{„} & \text{„} & i p_4\psi_{11} & \text{„ „ „} \\ \Gamma_1\Gamma_1 = \Gamma_1, & \text{„} & \text{„} & \text{„} & p_5\psi_1 & \text{„ „ „} \end{array}\right\} \quad (10)$$

In analoger Weise findet man die Faktoren von Γ_2 bis Γ_4. Das liefert die vier Gleichungen:

p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	
ψ_2	$i\psi_6$	ψ_3	$i\psi_{11}$	ψ_1	$= 0,$
ψ_1	$-i\psi_5$	$-\psi_4$	$-i\psi_{12}$	ψ_2	$= 0,$
ψ_4	$i\psi_8$	ψ_1	$-i\psi_9$	ψ_3	$= 0,$
ψ_3	$-i\psi_7$	$-\psi_2$	$i\psi_{10}$	ψ_4	$= 0.$

(11)

Multipliziert man (10) von rechts mit $i\gamma_1\gamma_2$, so verschieben sich nach (7) und (8) die Indizes der betroffenen Γ_ν um vier Stellen innerhalb der Grenzen Γ_1 und Γ_8 und innerhalb Γ_9 bis Γ_{16}. Das heißt, man erhält die nächsten vier zu (11) analogen Gleichungen, indem man in (11) ψ_1 bis ψ_4 ersetzt durch ψ_5 bis ψ_8, ψ_5 bis ψ_8 durch ψ_1 bis ψ_4, ψ_9 bis ψ_{12} durch ψ_{13} bis ψ_{16}; so entsteht:

p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	
ψ_6	$i\psi_2$	ψ_7	$i\psi_{15}$	ψ_5	$= 0,$
ψ_5	$-i\psi_1$	$-\psi_8$	$-i\psi_{16}$	ψ_6	$= 0;$
ψ_8	$i\psi_4$	ψ_5	$-i\psi_{13}$	ψ_7	$= 0,$
ψ_7	$-i\psi_3$	$-\psi_6$	$i\psi_{14}$	ψ_8	$= 0.$

(12)

Rechte Multiplikation von (10) mit $i\gamma_3\gamma_4$ verschiebt nach (7) und (8) um acht Stellen. In (11) ersetze man also ψ_1 bis ψ_8 durch ψ_9 bis ψ_{16}, und umgekehrt. Verschiebt man schließlich in (12) ebenso um acht Stellen, so erhält man die letzten vier Gleichungen.

Es ist klar, daß sich die 16 Gleichungen durch den Ansatz

$$\psi_\nu = \psi_{\nu+4} \quad (13)$$

auf vier reduzieren, die auch durch Rechnung mit vierreihigen Matrizen γ_l aus (1) erhalten werden können. Analog reduziert der Ansatz $\psi_\nu = \psi_{\nu+8}$

auf 8 Gleichungen. Unter der Voraussetzung (13) vereinfacht sich (4) wegen (7) und (8) zu[1])

$$\psi = \sum_{l=1}^{4} \Gamma_l (1 + i\gamma_1\gamma_2 + i\gamma_3\gamma_4 + i^2\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4)\,\psi_l$$

$$= \sum_{l=1}^{4} \Gamma_l (1 + i\gamma_1\gamma_2)(1 + i\gamma_3\gamma_4)\,\psi_l. \qquad (14)$$

Jetzt reduziert sich auch der Erhaltungssatz für die Größe $\overline{\psi}\gamma\psi$ auf *eine* Gleichung, wie schon Sauter (II) gezeigt hat.

§ 3. Wir haben in § 1 bemerkt, daß die Forderung (13) eine Aussage über die Transformationseigenschaften von ψ bedeutet. Man kann nun Gleichung (1) auf verschiedene Weise lorentzinvariant machen. Einmal so: In dem Operator $\sum_{l=1}^{4} \gamma_l p_l + p_5$ ist p_5 eine Invariante (= constans $\cdot\, m_0 c^2$), p_l ein Vierervektor, also liegt es nahe, auch γ_l wie einen Vierervektor zu transformieren. Die Wellengleichung (1) bleibt dann invariant, wenn sich auch noch $\psi = \sum_{\nu=1}^{16} \Gamma_\nu \psi_\nu$ wie eine Invariante transformiert. Man sieht leicht, daß sich die Γ_ν, die sich ja aus den γ_l zusammensetzen, ganz verschieden transformieren; sie liefern eine Invariante, einen Vierervektor, einen Sechservektor und je einen antisymmetrischen Tensor dritter und vierter Stufe[2]). Verlangt man, daß sich die ψ_ν genau so transformieren wie die Γ_ν (vom selben Index ν), so wird offenbar ψ invariant. Dann bestehen also auch die 16 ψ_ν aus einer Invariante, einem Vierervektor, einem Sechservektor usw. Aber die 16 Wellengleichungen kann man nicht auf vier reduzieren, denn die Gleichungen $\psi_\nu = \psi_{\nu+4}$ sind jetzt nicht lorentzinvariant. Außerdem gelingt es nicht, die ψ_ν-Tensoren vernünftig zu deuten; auch der Sinn der 16 Erhaltungssätze (vgl. den Anhang) bleibt dunkel. Man kann insbesondere den unter den ψ_ν vorkommenden Sechservektor nicht als Sechservektor des elektromagnetischen Feldes deuten und so aus der Diracgleichung eine Elektrodynamik herausholen, wie es öfters versucht wurde.

---

[1]) Gleichung (14) ist analog gebaut wie die Gleichungen (9) und (10) in der zweiten Sauterschen Arbeit, l. c. [Man könnte die beiden Gleichungen leicht identisch machen; für uns ist jedoch (14) bequemer.] In der Tat läuft die Sautersche Forderung über die Form des Viererstromes genau auf das Postulat (13) hinaus; vgl. den Anhang.

[2]) Das ist schon von J. v. Neumann bemerkt worden, ZS. f. Phys. **48**, 868, 1928.

Die zweite Möglichkeit, Gleichung (1) lorentzinvariant zu machen, ist folgende: Durch lineare Kombination der 16 Wellengleichungen — von denen wir die ersten acht in (11) und (12) angegeben haben — lassen sich 16 neue Gleichungen bilden. Wir addieren zusammen die 1., 5., 9. und 13. Gleichung; ebenso die 2., 6., 10., 14. usw. bis zur 4., 8., 12., 16. Gleichung. Dann kommen in den so entstehenden vier Wellengleichungen nur mehr vier Funktionen vor, nicht zwölf wie in den Ausgangsgleichungen [s. z. B. Gleichung (11) oder (12)]. Es treten nämlich nur die Kombinationen

$$\left.\begin{aligned} \psi_2 + \psi_6 + \psi_{10} + \psi_{14} &= \varphi^1 = \varphi_2, \\ \psi_3 + \psi_7 + \psi_{11} + \psi_{15} &= -\varphi^2 = \varphi_1, \\ \psi_1 + \psi_5 + \psi_9 + \psi_{13} &= -\chi^{\dot 1} = -\chi_{\dot 2}, \\ \psi_4 + \psi_8 + \psi_{12} + \psi_{16} &= -\chi^{\dot 2} = \chi_{\dot 1}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

auf; es gilt:

$\frac{\partial}{\partial x_1} + i\Phi_1$	$\frac{\partial}{\partial x_2} + i\Phi_2$	$\frac{\partial}{\partial x_3} + i\Phi_3$	$\frac{\partial}{c\partial t} - \Phi_4$	p_5
φ_2	$i\varphi_2$	φ_1	φ_1	$-\chi_{\dot 2} = 0,$
$\chi_{\dot 2}$	$-i\chi_{\dot 2}$	$\chi_{\dot 1}$	$\chi_{\dot 1}$	$-\varphi_2 = 0,$
$\chi_{\dot 1}$	$i\chi_{\dot 1}$	$-\chi_{\dot 2}$	$\chi_{\dot 2}$	$\varphi_1 = 0,$
φ_1	$-i\varphi_1$	$-\varphi_2$	φ_2	$\chi_{\dot 1} = 0.$

(16)

Das sind vier Gleichungen vom Diracschen Typus; man würde sie aus (1) bekommen, wenn man die γ_l als vierreihige Matrizen ansetzen würde. Bekanntlich kann man diese vier Gleichungen lorentzinvariant machen, indem man die vier Wellenfunktionen $\chi_{\dot 1}$, $\chi_{\dot 2}$, φ_1, φ_2 wie Spinoren erster Stufe transformiert.

Weitere vier Wellengleichungen erhält man aus den ursprünglichen 16 Wellengleichungen durch Addition der 1. und 13. und Subtraktion der 5. und 9. Gleichung usw. Durch analoge Kombinationen resultieren schließlich die erwähnten 16 neuen Wellengleichungen, die wir in der üblichen Spinorenschreibweise[1]) angeben (über doppelt vorkommende Indizes ist zu summieren):

$$\left.\begin{aligned} &(\partial_{\dot i}{}^{\mu} + i\Phi_{\dot i}{}^{\mu})\,\varphi_\mu + p_5\chi_{\dot i} = 0;\ \dot i = \dot 1, \dot 2;\ \mu = 1,2 \\ &(\partial^{\dot\mu}{}_{\dot l} + i\Phi^{\dot\mu}{}_{\dot l})\,\chi_{\dot\mu} + p_5\varphi_l = 0; \end{aligned}\right\} \text{erstes Quadrupel,}$$

$$(\partial_{\dot i}{}^{\mu} + i\Phi_{\dot i}{}^{\mu})\,\varrho_\mu + p_5\sigma_{\dot i} = 0;\ (\partial^{\dot\mu}{}_{\dot l} + i\Phi^{\dot\mu}{}_{\dot l})\,\sigma_{\dot\mu} + p_5\varrho_l = 0;\ \text{zweites} \quad ,,$$

$$(\partial_{\dot i}{}^{\mu} + i\Phi_{\dot i}{}^{\mu})\,\omega_\mu + p_5\tau_{\dot i} = 0;\ (\partial^{\dot\mu}{}_{\dot l} + i\Phi^{\dot\mu}{}_{\dot l})\,\tau_{\dot\mu} + p_5\omega_l = 0;\ \text{drittes} \quad ,,$$

$$(\partial_{\dot i}{}^{\mu} + i\Phi_{\dot i}{}^{\mu})\,\lambda_\mu + p_5\varkappa_{\dot i} = 0;\ (\partial^{\dot\mu}{}_{\dot l} + i\Phi^{\dot\mu}{}_{\dot l})\,\varkappa_{\dot\mu} + p_5\lambda_l = 0;\ \text{viertes} \quad ,,$$

(17)

[1]) B. L. v. d. Waerden, Göttinger Nachr. 1929, Heft 2, S. 100.

Das erste Quadrupel ist wegen (15) mit (16) identisch. Die anderen drei Quadrupel haben dieselbe Eigenschaft wie (16). Es kommen jeweils nur vier Wellenfunktionen (zwei Spinoren) vor. Außerdem sind die vier Quadrupel völlig voneinander unabhängig, weil in jedem Quadrupel andere Wellenfunktionen auftreten, und sie bleiben es auch bei jeder Lorentztransformation, wenn wir auch noch die ϱ_μ bis $\varkappa_{\dot\mu}$ wie Spinoren transformieren, weil dann eben jedes Quadrupel in sich transformiert wird. Die ϱ_μ bis $\varkappa_{\dot\mu}$ sind erklärt durch:

$$\left.\begin{aligned}
\varrho^1 &= \quad \varrho_2 = \psi_3 - \psi_7 - \psi_{11} + \psi_{15};\\
\varrho^2 &= -\varrho_1 = \psi_2 - \psi_6 - \psi_{10} + \psi_{14};\\
-\sigma^{\dot1} &= -\sigma_{\dot2} = \psi_4 - \psi_8 - \psi_{12} + \psi_{16};\\
\sigma^{\dot2} &= -\sigma_{\dot1} = \psi_1 - \psi_5 - \psi_9 + \psi_{13};\\
\omega^1 &= \quad \omega_2 = \psi_1 - \psi_5 + \psi_9 - \psi_{13};\\
\omega^2 &= -\omega_1 = \psi_4 - \psi_8 + \psi_{12} - \psi_{16};\\
-\tau^{\dot1} &= -\tau_{\dot2} = \psi_2 - \psi_6 + \psi_{10} - \psi_{14};\\
\tau^{\dot2} &= -\tau_{\dot1} = \psi_3 - \psi_7 + \psi_{11} - \psi_{15};\\
-\lambda^1 &= -\lambda_2 = \psi_4 + \psi_8 - \psi_{12} - \psi_{16};\\
\lambda^2 &= -\lambda_1 = \psi_1 + \psi_5 - \psi_9 - \psi_{13};\\
\varkappa^{\dot1} &= \quad \varkappa_{\dot2} = \psi_3 + \psi_7 - \psi_{11} - \psi_{15};\\
\varkappa^{\dot2} &= -\varkappa_{\dot1} = \psi_2 + \psi_6 - \psi_{10} - \psi_{14}.
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die vier Quadrupel sind formal völlig gleich; es gelten dieselben Rand- und Normierungsbedingungen für alle darin vorkommenden Wellenfunktionen. Man würde also nur dieselben Funktionen viermal bekommen, wenn man die vier Quadrupel beibehielte. Wir setzen also

$$\varrho_\mu = 0, \quad \omega_\mu = 0, \quad \lambda_\mu = 0; \qquad \sigma_{\dot\mu} = 0, \quad \tau_{\dot\mu} = 0, \quad \varkappa_{\dot\mu} = 0. \tag{19}$$

Diese Forderung ist gegen Lorentztransformationen invariant und bedeutet nach (18):

$$\psi_\nu = \psi_{\nu+4}. \tag{20}$$

Die Gleichungen (17) kann man natürlich aus (1) auch direkt bekommen, wenn man die Γ_ν von Gleichung (6) einer linearen Transformation unterwirft. Prinzipiell kann man ja irgendwelche lineare Kombinationen der Größen (3) als Γ_ν benützen.

Anhang.

Zur Berechnung des „Viererstroms" geht man von der adjungierten Gleichung aus:

$$-\sum_{l=1}^{4} \bar p_l \bar\psi \gamma_l + \bar p_5 \bar\psi = 0 \tag{21}$$

mit

$$p_l = \frac{\partial}{\partial x_l} - i\Phi_l, \quad \bar{p}_5 = p_5.$$

Es gilt

$$\mathrm{Div}\, S \equiv \sum_{l=1}^{4} \frac{\partial S_l}{\partial x_l} = \sum_{l=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_l} (\bar{\psi}\gamma_l\psi) = 0. \tag{22}$$

Im allgemeinen enthält diese Gleichung 16 Erhaltungssätze, weil sie eben wie alle aus (1) fließenden Folgerungen die Form

$$\sum_{\nu=1}^{16} \Gamma_\nu f_\nu = 0$$

hat, aus der $f_\nu = 0$ folgt. Nach Sauter setzen wir:

$$\bar{\psi} = \sum_{\nu=1}^{16} \bar{\Gamma}_\nu \bar{\psi}_\nu \tag{23}$$

und wählen die $\bar{\Gamma}_\nu$ zweckmäßig so, daß

$$\bar{\Gamma}_{5,\ldots,8} = i\gamma_1\gamma_2\bar{\Gamma}_{1,\ldots,4} \text{ usw.} \qquad (24\,\text{a}) \text{ usw.}$$

[dieselben Formeln wie (7) und (8), mit *linker* statt rechter Multiplikation]. Also etwa:

$\bar{\Gamma}_1$	$\bar{\Gamma}_2$	$\bar{\Gamma}_3$	$\bar{\Gamma}_4$	$\bar{\Gamma}_5$	$\bar{\Gamma}_6$	$\bar{\Gamma}_7$	$\bar{\Gamma}_8$
1	γ_1	γ_3	$-\gamma_1\gamma_3$	$i\gamma_1\gamma_2$	$-i\gamma_2$	$i\gamma_1\gamma_2\gamma_3$	$i\gamma_2\gamma_3$
$\bar{\Gamma}_9$	$\bar{\Gamma}_{10}$	$\bar{\Gamma}_{11}$	$\bar{\Gamma}_{12}$	$\bar{\Gamma}_{13}$	$\bar{\Gamma}_{14}$	$\bar{\Gamma}_{15}$	$\bar{\Gamma}_{16}$
$i\gamma_3\gamma_4$	$i\gamma_1\gamma_3\gamma_4$	$-i\gamma_4$	$i\gamma_1\gamma_4$	$i^2\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$	$-i^2\gamma_2\gamma_3\gamma_4$	$-i^2\gamma_1\gamma_2\gamma_4$	$-i^2\gamma_2\gamma_4$

(25)

[Bemerkung. Wenn die Vorzeichen von $\bar{\Gamma}_1$ bis $\bar{\Gamma}_4$ festgesetzt sind, so folgen die Vorzeichen von $\bar{\Gamma}_5$ bis $\bar{\Gamma}_{16}$ zwangsläufig aus (24).]

Die ersten vier Differentialgleichungen für die $\bar{\psi}$ lauten:

$-\bar{p}_1$	$-\bar{p}_2$	$-\bar{p}_3$	$-\bar{p}_4$	$+\bar{p}_5$	
$\bar{\psi}_2$	$-i\bar{\psi}_6$	$\bar{\psi}_3$	$-i\bar{\psi}_{11}$	$\bar{\psi}_1$	$= 0,$
$\bar{\psi}_1$	$i\bar{\psi}_5$	$-\bar{\psi}_4$	$i\bar{\psi}_{12}$	$\bar{\psi}_2$	$= 0,$
$\bar{\psi}_4$	$-i\bar{\psi}_8$	$\bar{\psi}_1$	$i\bar{\psi}_9$	$\bar{\psi}_3$	$= 0,$
$\bar{\psi}_3$	$i\bar{\psi}_7$	$-\bar{\psi}_2$	$-i\bar{\psi}_{10}$	$\bar{\psi}_4$	$= 0.$

(26)

Die übrigen zwölf Gleichungen erhält man durch dieselben Indexverschiebungen, die oben bei (11) und (12) angegeben wurden. Nach den Überlegungen in § 3 kann man immer, ohne an Allgemeinheit zu verlieren, $\psi_\nu = \psi_{\nu+4}$, also auch $\bar{\psi}_\nu = \bar{\psi}_{\nu+4}$ setzen. $\bar{\psi}$ erhält dann die Form:

$$\bar{\psi} = \sum_{l=1}^{4} (1 + i\gamma_1\gamma_2)\,(1 + i\gamma_3\gamma_4)\,\bar{\Gamma}_l\bar{\psi}_l = \sum_{l=1}^{4} A\,\bar{\Gamma}_l\bar{\psi}_l \tag{27}$$

mit der Abkürzung:

$$A = (1 + i\gamma_1\gamma_2)(1 + i\gamma_3\gamma_4). \tag{28}$$

Der Strom lautet:

$$S_l = \bar{\psi}\gamma_l\psi = \sum_{k,\,n=1}^{4} A\,\bar{\Gamma}_k\gamma_l\Gamma_n A\,\bar{\psi}_k\psi_n. \tag{29}$$

Der Faktor $\bar{\Gamma}_k \gamma_l \Gamma_n$ läßt sich wegen der Gruppeneigenschaft der Γ_ν immer auf die Form Γ_j bringen; das gilt natürlich auch für die Berechnung komplizierterer Ausdrücke wie $\bar{\psi}\gamma_i \ldots \gamma_m \psi$. $\Gamma_j A$ liefert wegen (7) und (8)

$$\Gamma_j A = \sum_{\nu=0}^{3} \Gamma_{j+4\nu};$$

analog gilt

$$A \bar{\Gamma}_j = \sum_{\nu=0}^{3} \bar{\Gamma}_{j+4\nu}.$$

Die Summe $\sum \Gamma_{j+4\nu}$ soll von links mit A multipliziert werden, dazu wird man sie durch die $\bar{\Gamma}_\nu$ ausdrücken. Dabei können zwei Fälle eintreten: 1. Wenn[1]) $\Gamma_j = 1$ oder $i\gamma_1\gamma_2$ oder $i\gamma_3\gamma_4$ oder $i^2\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ (also $\Gamma_j = \Gamma_1, \Gamma_8, \Gamma_9, \Gamma_{13}$), so ist nach (6) und (25)

$$\sum_{\nu=0}^{3} \Gamma_{j+4\nu} = \sum_{\nu=0}^{3} \bar{\Gamma}_{j+4\nu}$$

und folglich [wegen (24) und (28)]:

$$A\Gamma_j A = \sum_{\nu=0}^{3} A \bar{\Gamma}_{j+4\nu} = 4 \sum_{\nu=0}^{3} \bar{\Gamma}_{j+4\nu} = 4A. \tag{30}$$

2. Wenn Γ_j irgendeinem *anderen* (außer den genannten) Γ gleich oder proportional ist, so gibt $A\Gamma_j A$ stets Null, weil dann beim Umschreiben von $\sum \Gamma_{j+4\nu}$ auf die $\bar{\Gamma}$ ein Aggregat von zwei positiven und zwei negativen Gliedern auftritt, und bei der linken Multiplikation mit A die $\sum \bar{\Gamma}_{j+4\nu}$ dann zweimal positiv und zweimal negativ vorkommt.

Man braucht also nur die Glieder herauszusuchen, für die $\bar{\Gamma}_k \gamma_i \ldots \gamma_m \Gamma_n = 1, i\gamma_1\gamma_2, i\gamma_3\gamma_4, i^2\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ wird[2]). Für den Viererstrom speziell findet man $S_l = 4A \,.\, s_l$, und die Forderung Div $S = 0$ liefert (viermal) die *eine* Gleichung

$$\sum_{l=1}^{4} \frac{\partial s_l}{\partial x_l} = 0.$$

Die s_l berechnen sich nach unserer Rechenregel leicht zu:

$$s_1 = \bar{\psi}_1\psi_2 + \bar{\psi}_2\psi_1 + \bar{\psi}_3\psi_4 + \bar{\psi}_4\psi_3; \qquad s_2 = i(\bar{\psi}_1\psi_2 - \bar{\psi}_2\psi_1 + \bar{\psi}_3\psi_4 - \bar{\psi}_4\psi_3);$$
$$s_3 = \bar{\psi}_1\psi_3 - \bar{\psi}_2\psi_4 + \bar{\psi}_3\psi_1 - \bar{\psi}_4\psi_2; \qquad s_4 = i(\bar{\psi}_1\psi_3 - \bar{\psi}_2\psi_4 - \bar{\psi}_3\psi_1 + \bar{\psi}_4\psi_2).$$

---

[1]) Wenn Γ_j irgendeinem der genannten Werte *proportional* ist mit einem Faktor, der kein γ enthält, so tritt dieser Proportionalitätsfaktor natürlich in (30) zu $4A$ hinzu.

[2]) k, n läuft von 1 bis 4, vgl. (29).

München, 21. August 1932.

(The Sir William Ramsay Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry, London.)

Ultrarote und Ramanbanden des Kohlendioxyd-, Kohlenoxysulfid- und Schwefelkohlenstoff-Moleküls.

Von **A. B. D. Cassie** und **C. R. Bailey** in London.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1932.)

Fermis Annahme einer Resonanz zwischen dem ersten Oberton der transversalen Schwingung und dem Grundton der symmetrischen Schwingung des CO_2 und CS_2 wird dahin erweitert, daß auch Obertöne der symmetrischen Schwingung berücksichtigt werden. Die Rechnungen werden auf Versuchsergebnisse, die für CO_2, CS_2 und COS vorliegen, angewendet. Die theoretischen Rechnungen liefern nicht die experimentell beobachteten konstanten Frequenzdifferenzen zwischen den Banden eines Paares an der Stelle der symmetrischen Schwingung und denjenigen an der Stelle ihrer Obertöne.

Fermi[1]) hat vor kurzem eine Erklärung für das Auftreten von zwei Ramanlinien an Stelle einer einzigen Frequenzverschiebung, die der inaktiven Schwingung von CO_2 und CS_2 entspricht, gegeben. Seine Erklärung benutzt eine Resonanzerscheinung zwischen dem ersten Oberton der transversalen Schwingung und dem Grundton der inaktiven Schwingung. Die Theorie ist außerordentlich überzeugend und erklärt neben dem Auftreten von zwei intensiven Ramanverschiebungen auch dasjenige von zwei schwachen Ramanlinien, die in der Nähe der beiden Hauptverschiebungen liegen.

Die ultraroten Absorptionsspektren der Moleküle CO_2, COS und CS_2 zeigen alle dieselbe Erscheinung, nämlich das Auftreten von zwei Banden, während die gewöhnlichen Schwingungen des Moleküls nur eine bedingen würde. Ferner ist der Frequenzunterschied der beiden Banden eines Paares genau gleich dem Abstand der intensiven Ramanverschiebungen. So zeigte Rasetti[2]), daß die Ramanverschiebungen 1285 und 1388 cm^{-1} des CO_2 durch annähernd dasselbe Frequenzintervall getrennt sind, wie die ultraroten Banden bei 3617 und 3721 cm^{-1} [3]); und Bailey[4]) zeigte, daß der Frequenzabstand 107 cm^{-1} im Ultrarotspektrum des CO_2 wiederholt auftritt. Das Ramanspektrum des CS_2 hat seinerseits zwei Hauptlinien bei 655 und

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **71**, 250, 1931.
[2]) F. Rasetti, Nature **123**, 205, 1929.
[3]) Vgl. Cl. Schaefer u. B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.
[4]) C. R. Bailey, Nature **123**, 410, 1929.

795 cm^{-1}. Der Frequenzunterschied beträgt hier 140 cm^{-1}, und die Intensitäten der ultraroten Banden[1]) erfordern die Zusammenfassung der Banden bei 2179 und 2230 cm^{-1} als ein Paar mit einem Frequenzabstand von 151 cm^{-1}; die Polarisation der Ramanlinien[2]) erfordert anscheinend dieselbe Zuordnung der Banden.

COS ist ein unsymmetrisches gestrecktes Molekül, bei dem die Schwingungsarten, die im ultraroten Spektrum des CO_2 und CS_2 symmetrisch und optisch inaktiv sind, aktiv werden. Dementsprechend wurde für dieses Molekül Ultrarotabsorption im Gebiet der Ramanverschiebungsfrequenzen beobachtet[3]). Auch hier ersetzen zweifache Banden die für die gewöhnlichen Schwingungsformen geforderten einfachen Banden. Die optische Aktivität dieser Schwingung liefert einen weiteren vorzüglichen Beweis für die Fermische Theorie, da im ultraroten Spektrum im allgemeinen Obertöne der Grundfrequenzen beobachtet werden, während sie im Ramanspektrum der symmetrischen Schwingungen fehlen. So haben die COS-Banden bei 859 und 1051 cm^{-1}, die in der Gegend der Ramanverschiebungen liegen, eine Oberschwingung bei 1718 und 1898 cm^{-1}; das Frequenzintervall zwischen den beiden Banden eines Paares beträgt 192 cm^{-1} für den Grundton und 180 cm^{-1} für den ersten Oberton. Dies Intervall ist wahrscheinlich konstant und die angegebenen Werte deuten darauf hin, daß es beim Übergang von der Grundschwingung zum ersten Oberton eher ab- als zunimmt. Wenn daher die Fermische Theorie das Auftreten von Doppellinien in den Ramanspektren von CO_2 und CS_2 erklärt, so muß sie gleichzeitig das Auftreten von doppelten Dubletts in den ultraroten Absorptionsspektren von CO_2, COS und CS_2 erklären; und sie muß auch den fast konstanten Wert für den Frequenzunterschied der Banden der Grund- und ersten Oberschwingung erklären.

Die Theorie kann sicherlich den Ersatz der Grundfrequenz der optisch-inaktiven Schwingung oder der analogen Schwingung im COS durch doppelte Dubletts erklären; denn in allen drei Molekülen ist die Frequenz dieser Schwingung ungefähr doppelt so groß wie die der transversalen Schwingung. Das ist in Fig. 1 dargestellt, in der die Energieniveaus von Grund- und erstem Oberton der transversalen Schwingung sowie der Grundton der symmetrischen Schwingung graphisch aufgetragen sind. Nach der

---

[1]) C. R. Bailey u. A. B. D. Cassie, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 240, 1931.

[2]) N. Bhagavantam, Phys. Rev. **39**, 1020, 1932.

[3]) C. R. Bailey u. A. B. D. Cassie, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 375, 1932.

Fermischen Theorie läßt sich die Lage des Grundtones der symmetrischen Schwingung nur schätzen, da keine der beobachteten Banden oder Linien eines Paares mit dem ersten Schwingungsniveau zusammenfällt; jedoch besteht kaum ein Zweifel daran, daß für alle drei Moleküle die Beziehung $2\nu_2$ ungefähr gleich ν_1 wirklich erfüllt ist. Daher kann die Fermische Theorie das Auftreten von zwei Banden oder Linien an Stelle des ersten Schwingungsniveaus der symmetrischen Schwingung erklären.

Zum zweiten muß die Fermische Theorie den fast konstanten Wert des Frequenzabstandes der beiden Banden eines der Paare erklären können, die an Stelle des ersten und zweiten Schwingungsniveaus ν_1 und $2\nu_1$ liegen

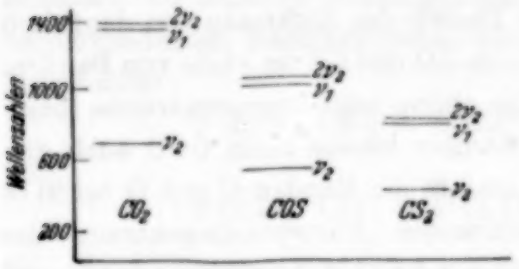


Fig. 1.

Fig. 2.

und damit auch der an den Stellen $2\nu_1$ und $4\nu_2$ liegenden Energieniveaus, wenn die beiden Schwingungsarten gekoppelt sein sollen.

Die transversale Schwingung ist selbst entartet und Fermi eliminiert dies durch Einführung zweier Koordinaten ζ und η (Fig. 2), die die Verschiebungen des Zentralatoms gegen den Schwerpunkt der beiden äußeren Atome in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen bedeuten, und in der Ebene liegen, die das ungestörte Zentralatom enthält und auf der unverschobenen Verbindungslinie ACB senkrecht steht. Dann haben die folgenden Niveaus annähernd gleiche Energien und sind daher entartet: (1,00), (0,11), (0,20) und (0,02). Fermi konstruiert Matrixelemente des Koppelungspotentials $\beta x (\zeta^2 + \eta^2)$ für diese Eigenfunktionen. Durch die Lösung der Störungsgleichungen erhält er die Energiewerte nullter Ordnung und die Linearkombinationen der obigen Eigenfunktionen, die diesen neuen Energiewerten entsprechen. Die Linearkombinationen, für die die nichtdiagonalen Elemente der Energiematrix verschwinden, ergeben sich zu

$$(0,11),\ (0,02) - (0,20)$$

und

$$\frac{1}{P}\left\{\frac{A-B}{2} \pm \sqrt{2P^2 - \frac{(A-B)^2}{4}}\right\}(1,00) + (0,20) + (0,02),$$

wo

$$P = \frac{\beta h^{3/2}}{8\sqrt{2}\pi^3\sqrt{\nu_1 m_1 \nu_2 m_2}}$$

und A und B die ungestörten Niveaus von (1,00) und (0,02) bedeuten.

Die beiden ersten Linearkombinationen entsprechen dem ersten Oberton der transversalen Schwingung, und Übergänge zu diesen Niveaus werden im Ultrarot nur geringe Intensität haben. Die beiden anderen sind Kombinationen von (1,00) und Übergänge zu den entsprechenden Energieniveaus vom Grundniveau müßten mit einer Intensität auftreten, die dem der Übergänge zum (1,00)-Niveau vergleichbar ist, wenn zwischen ihm und dem ersten Oberton der transversalen Schwingung keine Resonanz bestünde. So erklärt die Fermische Theorie das Auftreten von doppelten Dubletts in den ultraroten Spektren beim CO und CS an Stelle von Banden, die $(n\,\nu_3 + \nu_1)$ entsprechen, wo ν_3 die aktive oder unsymmetrische longitudinale Schwingung bedeutet, und darüber hinaus beim COS auch diejenigen, die ν_1 ersetzen. Diese Serie umfaßt die Banden C und D bei 2179 und 2230 cm^{-1} des beobachteten ultraroten Absorptionsspektrums des CS_2[1]), die Banden A bei 3617 und 3721 cm^{-1} und K bei 1061 und 961 cm^{-1} des CO_2[2]) und die Banden B und C bei 859 und 1051 cm^{-1}, sowie G und H bei 2904 und 3095 cm^{-1} des COS[3]).

Es bleiben zu erklären die doppelten Dubletts des CO_2 bei 4896 und 5009 cm^{-1}, die die Bande $\nu_3 + 2\,\nu_1$ ersetzen und bei 6139 und 6243 cm^{-1} an Stelle von $\nu_3 + 3\,\nu_1$; und das Spektrum des COS enthält Banden bei 1718 und 1898 cm^{-1}, die $2\,\nu_1$ ersetzen. Der Frequenzabstand der einzelnen Banden in diesen doppelten Dubletts ist angenähert gleich dem der Banden, die das Niveau ν_1 ersetzen; vorausgesetzt, daß die Zuordnung der Niveaus richtig ist, müßte die Fermische Hypothese diese Konstanz des Abstandes erklären.

Die Zustände annähernd gleicher Energie in der Nähe des ersten Obertones von ν_1 sind: (2,00), (1,11), (1,20), (1,02), (0,22), (1,13), (0,04) und (0,40). Das Niveau ist neunfach entartet und die Säkulardeterminante hat neun Reihen und Spalten. Jedoch liegen die Niveaus (1,11), (1,20) und (1,02) dem Niveau (2,00) näher als die übrigen Niveaus (0,22), (0,13), (0,31), (0,04) und (0,40), und wir werden nur die Entartung der vier ersten Eigenfunktionen betrachten.

---

[1]) Vgl. C. R. Bailey u. A. B. D. Cassie, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 240, 1931.

[2]) Vgl. Cl. Schaefer u. B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.

[3]) Vgl. C. R. Bailey u. A. B. D. Cassie, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 375, 1932.

Fermi folgend setzen wir die üblichen Formeln für die nichtverschwindenden Matrixelemente der Koordinate eines Oszillators der Masse m an:

$$q_{n,\,n+1} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \nu m}}\,(n+1)^{1/2}.$$

Daraus ergibt sich

$$x_{2,1} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \nu_1 m_1}}\,2^{1/2} \quad \text{mit } m_1 = 2m$$

und

$$(\xi^2)_{0,2} = \frac{h}{8\pi^2 \nu_2 m_2}\,2^{1/2} \qquad \text{mit } m_2 = \frac{2mM}{m+M}.$$

Benutzen wir dasselbe Störungspotential wie Fermi, so lauten die nichtverschwindenden Matrixelemente dieser Störung zwischen den vier Eigenfunktionen:

$$U\,(2{,}00,\ 1{,}20) = U\,(2{,}00,\ 1{,}02) = \sqrt{2}\,P$$

und

$$U\,(2{,}00,\ 1{,}11) = U\,(1{,}11,\ 1{,}20) = \text{usw.} = 0.$$

Die Säkulardeterminante wird nun:

$$\begin{array}{l|cccc|} (2{,}00) & A & \sqrt{2}\,P & O & \sqrt{2}\,P \\ (1{,}20) & \sqrt{2}\,P & B & O & O \\ (1{,}11) & O & O & B & O \\ (1{,}02) & \sqrt{2}\,P & O & O & B \end{array}$$

Die Niveaus (2,00) usw. sind links angegeben, um die Funktionen anzudeuten, auf die die Elemente sich beziehen. Die säkulare Gleichung dieser Determinante hat die Eigenwerte B, B und

$$\frac{A+B}{2} \pm \sqrt{4P^2 + \left(\frac{A-B}{2}\right)^2},$$

wo die Eigenwerte B den Linearkombinationen (1,11) und (1,02) — (1,20) angehören. Diese entsprechen dem Niveau $(\nu_1 + 2\,\nu_2)$ und werden relativ zu den Linearkombinationen, die dem Niveau $2\,\nu_1$ angehören, geringe Intensität haben. Also auch hier führt die Fermische Hypothese zu doppelten Dubletts an Stelle von $2\,\nu_1$ und die neuen Energieniveaus lauten

$$\frac{A+B}{2} \pm \sqrt{4P^2 + \left(\frac{A-B}{2}\right)^2}$$

entsprechend den Linearkombinationen

$$\frac{1}{P}\left[\frac{A+B}{2} \pm \sqrt{4P^2 + \left(\frac{A-B}{2}\right)^2}\right](2{,}00) + (1{,}20) + (1{,}02).$$

Da nun, wenn die Intensitäten der einzelnen Banden gleich werden, A gegen B geht, so ist der Abstand der das Niveau $2\,\nu_1$ ersetzenden Dubletts $2\,(2\,P)$, oder $\sqrt{2}$ mal gleich dem Abstand des Dubletts, das ν_1 ersetzt. Eine direkte Anwendung der Hypothese führt somit zu einem falschen Wert für den Abstand der Banden eines Paares. Der Fehler kann natürlich daran liegen, daß die übrigen Niveaus (0,22), (0,13), (0,31), (0,04) und (0,40) vernachlässigt wurden; wenn wir aber die exakte neunreihige Störungsdeterminante ansetzen, so sind die nichtverschwindenden nicht-diagonalen Elemente größtenteils größer als P. Denn sechs der nicht-diagonalen Elemente sind gleich P, vier sind gleich $\sqrt{2}\,P$, vier sind gleich $\sqrt{3}\,P$ und vier sind gleich $\sqrt{6}\,P$, die übrigen gleich Null. Daher ist es, selbst wenn wir diese Determinante auswerten könnten und so die Säkulargleichung genau berechnen könnten, unwahrscheinlich, daß die erhaltenen Energiewerte einen Abstand liefern würden, der gleich dem für die Banden an der Stelle von ν_1 gefunden wurde.

Diese Schlußweise vernachlässigt Änderungen in den Relativwerten von A und B infolge der gewöhnlichen Kratzerschen anharmonischen Korrektionen. Aber eine solche Erklärung der Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Abständen scheint durch die Fermische Erklärung der schwächeren Komponenten der Ramanlinien ausgeschlossen zu sein. Diese anziehende Hypothese scheint daher in ihrer vorliegenden Form Ergebnisse zu liefern, die mit experimentellen Beobachtungen nicht übereinstimmen.

Die Konstanz des Abstandes der beiden Banden in der Grundschwingung und im Oberton schließt jede Erklärung durch die Annahme aus, daß es zwei verschiedene Werte für jede Kraftkonstante gibt, und legt nahe, daß die Erscheinung mit zwei verschiedenen Elektronenenergieniveaus in Verbindung zu bringen ist, die nur erscheinen, wenn das Molekül die optisch inaktive Schwingung ausführt. Die Intensität der Ramanlinien zeigt, daß diese Schwingungsform die Elektronenkonfiguration viel stärker stört als die anderen Schwingungen; daher ist das Auftreten der zweifachen Banden an der Stelle der symmetrischen Schwingung mit einer solchen Hypothese ganz verträglich. Man könnte meinen, daß eine Änderung des Elektronenenergieniveaus die Kraftkonstanten ändern und darum für Grundton und ersten Oberton verschiedene Aufspaltungen liefern müßte, aber die erforderliche Änderung der Elektronenkonfiguration ist nur klein und würde für keine Kraftkonstante eine merkliche Änderung ergeben. Die genaue Festlegung der beiden Niveaus muß solange hinausgeschoben werden, bis unsere Kenntnis von dem Elektronenaufbau dreiatomiger

Moleküle weniger unvollständig ist. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Erscheinung bei dem vor kurzem untersuchten Spektrum des linearen dreiatomigen Moleküls N_2O[1]) nicht auftritt; wahrscheinlich kommen zwei solcher Niveaus nur in den linearen dreiatomigen Molekülen des Kohlenstoffs vor.

Zusammenfassung. Die Fermische Hypothese von der Resonanz zwischen dem ersten Oberton der transversalen Schwingung und dem Grundton der symmetrischen Schwingung der linearen Moleküle CO_2 und CS_2 wurde auf das Auftreten von doppelten Dubletts in den ultraroten Absorptionsspektren von CO_2, COS und CS_2 angewendet.

Die Hypothese erklärt das Auftreten von doppelten Dubletts an Stelle der Grund- und Oberschwingungen der symmetrischen Schwingung. Aber der berechnete Abstand der Banden, die den ersten Oberton ersetzen, beträgt das $\sqrt{2}$fache des Abstandes für die Banden der Grundschwingung, während die experimentellen Ergebnisse dahingehen, daß der Abstand angenähert konstant bleibt oder sogar kleiner wird, wenn man von der Grundschwingung zum ersten Oberton übergeht.

Die Konstanz dieses Abstandes und das Auftreten von doppelten Dubletts, die nur die symmetrische Schwingungsform ersetzen, legen nahe, daß die Erscheinung mit zwei verschiedenen Elektronenniveaus des Moleküls in Verbindung zu bringen ist.

Es ist den Verfassern ein Bedürfnis, Herrn Prof. F. G. Donnan für sein freundliches Interesse und seine stete Ermutigung zu danken, sowie dem Department of Scientific and Industrial Research für die Gewährung eines Senior Award an den einen von uns (A. B. D. Cassie) ihren Dank auszusprechen.

---

[1]) Vgl. E. K. Plyler u. E. F. Backer, Phys. Rev. **38**, 1827, 1931; C. P. Snow, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 294, 1930.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie.

III. Die Dispersion des Sauerstoffs zwischen 6000 und 1920 Å.

Von **R. Ladenburg** und **G. Wolfsohn** in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1932.)

Dispersionsmessungen des Sauerstoffs bis herab zu 1920 Å, die mit einem neu konstruierten Interferometer ausgeführt sind, lassen sich durch eine Dispersionsformel mit drei Gliedern gut darstellen. Die Konstanten sind: $\lambda_1 = 1899$ Å, $f_1 = 4{,}0 \cdot 10^{-5}$, $\lambda_2 = 1468$ Å, $f_2 = 0{,}20$, $\lambda_3 = 544$ Å, $f_3 = 5{,}93$. Die erstgenannte Eigenfrequenz entspricht der Absorptionsteilbande $v'' = 0 \rightarrow v' = 5$ des Schumann-Runge-Systems, deren Kante bei 1903 Å liegt, der zugehörige f-Wert einer mittleren Übergangswahrscheinlichkeit einer einzelnen Rotationslinie $A \sim 4 \cdot 10^4$. λ_2 ist der Schwerpunkt des an die Konvergenzstelle der Schumann-Runge-Banden bei 1750 Å anschließenden Kontinuums, das sich bis 1300 Å erstreckt, wie durch anderweitige Absorptionsmessungen bestätigt wird. $f_2 = 0{,}20$ ist der Integralwert der gesamten Bande einschließlich Kontinuum, entspricht also dem zugehörigen Elektronensprung. λ_3 ist als Schwerpunkt eines oder mehrerer Bandensysteme im kurzwelligen Ultraviolett anzusehen; das zugehörige Absorptionsgebiet reicht von 1300 bis unter 300 Å.

Wir haben in früheren Arbeiten[1]) den Einfluß der ultravioletten Absorptionslinien auf die Dispersion des Quecksilberdampfes gemessen und die Gültigkeit der quantentheoretischen Dispersionsformel nachgewiesen. Der Zweck der vorliegenden Versuche und weiterer geplanter Arbeiten ist, diese Untersuchungen auch auf mehratomige Gase auszudehnen und festzustellen, wieweit es möglich ist, die Dispersion solcher Gase auf den Einfluß der Absorptionslinien und des kontinuierlichen Teils ihres Bandenspektrums zurückzuführen. Hierbei interessierte uns in erster Linie, die Lage der aus den Dispersionsmessungen berechneten Eigenfrequenzen mit dem Absorptionsspektrum zu vergleichen sowie aus den Zählern der Dispersionsglieder Übergangswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen möglichen Quantensprünge zu berechnen. In zweiter Linie war beabsichtigt, womöglich an den einzelnen Linien einer Teilbande anomale Dispersion nachzuweisen. Als Objekt für unsere Untersuchungen haben wir zunächst den

[1]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 616, 1930; **65**, 207, 1931; G. Wolfsohn, ebenda **63**, 634, 1930.

Sauerstoff gewählt. Die aus den vorliegenden Dispersionsmessungen[1]) berechnete Eigenfrequenz bei 840 Å zeigt keinen erkennbaren Zusammenhang mit seinem Absorptionsspektrum, dessen Banden teils im Rot, teils im kurzwelligen Ultraviolett (zwischen 2000 und 1750 Å) liegen. Die ersteren, die sogenannten atmosphärischen Banden, sind eine Interkombination, da der Elektronenterm des Grundzustandes des Sauerstoffmoleküls ein Tripletterm ($^3\Sigma$), der obere Elektronenterm dieser Banden jedoch ein Singuletterm ($^1\Sigma$) ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit dieser Interkombinationsbanden ist so klein, daß Absorption nur in sehr großen Schichtdicken und ihr Einfluß auf die Dispersion des Sauerstoffs überhaupt nicht meßbar ist. Die im Ultraviolett gelegenen ($^3\Sigma_u \rightarrow {}^3\Sigma_g$)-Banden sind zuerst von Schumann und Runge studiert und auch in Feinstruktur vermessen[2]). Bei Zimmertemperatur erscheinen in Absorption nur diejenigen Teilbanden, die vom nullten unteren Schwingungszustand zu höheren Schwingungszuständen des angeregten Zustandes übergehen, da wegen der Größe des Grundschwingungsquants ($\nu_0 = 1576\,\mathrm{cm}^{-1}$) sich mehr als 99% aller Moleküle im nullten Schwingungsniveau befinden. Die bei mäßiger Schichtdicke mit Quarzspektrographen beobachtbaren Bandkanten liegen bei 1970 Å (2,0)[3]), 1945 Å (3,0), 1923 Å (4,0), 1903 Å (5,0), 1880 Å (6,0). Die einzelnen Rotationslinien sind wenigstens in einiger Entfernung von der Kante aufgelöst, allerdings kommen die P- und R-Zweige linienweise zur Deckung.

Um den Einfluß dieser Absorptionsbanden auf die Dispersion zu untersuchen, war es daher nötig, die Dispersion bis in dieses Wellenlängengebiet zu verfolgen, während bisher die Dispersion des Sauerstoffs nur bis zu 2700 Å herab untersucht worden ist[1]).

Unsere Versuche, die mit einem besonders zu diesem Zweck konstruierten Interferenzapparat ausgeführt wurden, zeigen, daß die einzelnen Linien zwar zu schwach sind, d. h. zu geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzen, um bei der erreichten Auflösung anomale Dispersion zu liefern. Jedoch ist ihr Einfluß auf die Dispersion deutlich meßbar, auch ist die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit bestimmbar, und vor allem zeigt sich, daß der allgemeine Verlauf der Dispersion wesentlich durch das an die Banden anschließende Kontinuum sowie durch ein zweites im äußersten

[1]) Vgl. G. Jaffé, Handb. d. Experimentalphysik **19**, 89ff.; siehe auch S. 52 u. 54 dieser Arbeit.

[2]) Literatur vgl. W. Weizel, Handb. d. Experimentalphysik, Ergänzungswerk Bd. I, S. 366 (1931); speziell W. Ossenbrüggen, ZS. f. Phys. **49**, 167, 1928.

[3]) D. h. der untere Schwingungszustand hat die Quantenzahl $v'' = 0$, der obere $v' = 2$.

Ultraviolett liegendes Absorptionsgebiet bestimmt ist. Gleichzeitig ausgeführte Absorptionsmessungen lehren[1]), daß die Absorption im Kontinuum wesentlich stärker als in den Linien der Schumann-Runge-Banden ist, und daß die Lage des Maximums der Absorption gut mit der aus der Dispersion berechneten Lage der Eigenfrequenz übereinstimmt.

Die früheren Dispersionsmessungen erstreckten sich nur bis zu so langen Wellen, daß die verschiedenen weit entfernten Absorptionsgebiete durch eine einzige Eigenfrequenz zusammengefaßt werden konnten.

Versuchsanordnung.

a) *Das Interferometer.* Wie bei unseren früheren Untersuchungen wurde zur Messung der Dispersion ein Jaminsches Interferometer benutzt. Das Instrument gewöhnlicher Konstruktion, wie wir es früher benutzt haben, ist jedoch trotz Quarzoptik für Messungen bis an die Grenze des Schumann-Gebietes nicht brauchbar. In den dicken Quarzplatten des Interferometers beginnt die Absorption bereits unterhalb 2500 Å und erreicht schon bei 2200 Å so große Werte, daß selbst bei relativ langen Belichtungszeiten eine ausreichende Schwärzung der photographischen Platte nicht zu erreichen ist. Da es wegen der Kostbarkeit und Seltenheit von reinem Flußspat nicht möglich ist, die dicken Quarzplatten durch gleiche Platten aus Flußspat zu ersetzen — was sich wegen der schwer vermeidbaren Inhomogenitäten von Flußspatstücken nicht einmal empfehlen würde —, sind nur zwei Wege gangbar, um weiter ins Ultraviolett vorzudringen. Erstens kann man zwar Flußspat benutzen, sich aber mit sehr dünnen Platten begnügen. Obwohl der außerordentlich kleine Abstand der miteinander interferierenden Strahlen in diesem Falle die Untersuchung sehr erschwert, ist diese Methode erfolgreich benutzt worden, um die Dispersion der Luft und diejenige des Wasserstoffs bis herunter zu 1850 Å zu messen[2]). Zweitens kann man — dieser Weg ist kürzlich von Filippov und nach seinem Vorgang von uns beschritten worden —, ohne das Prinzip des Jaminschen Instrumentes zu verlassen, die Konstruktion so modifizieren, daß die Benutzung auch mit Quarzoptik bis 1900 Å möglich ist und daß außerdem die Quarzteile der Apparatur durch Flußspat ersetzt werden können.

Das neue Instrument ist eine Art Machsches Interferometer, bei dem aber je zwei Platten wie beim Perot-Fabry-Interferometer durch ein

[1]) R. Ladenburg, C. C. van Voorhis u. J. Boyce, Phys. Rev. **40**, 1018, 1932.

[2]) W. Traub, Ann. d. Phys. **61**, 533, 1920; M. Kirn, ebenda **64**, 566, 1921.

Zwischenstück fest miteinander verbunden sind. Das von uns benutzte Instrument unterscheidet sich von demjenigen von Filippov durch die Ausführung des Zwischenstückes. Während Filippov[1]) die Platten von innen her in einem rahmenartigen Halter befestigt, zogen wir es vor, die Platten auf ein geeignet durchbohrtes Distanzstück (Fig. 1) aufzupressen, ähnlich wie man es bei Perot-Fabry-Etalons macht. Besonders mit Bezug auf das verwendete Material (Invarstahl) ist diese Konstruktion in der Anfertigung wesentlich einfacher und billiger. (Fig. 2) zeigt einen horizontalen Querschnitt durch das Instrument und den Strahlengang. An die Stelle *einer* Platte des Jaminschen Instrumentes tritt das Distanz-

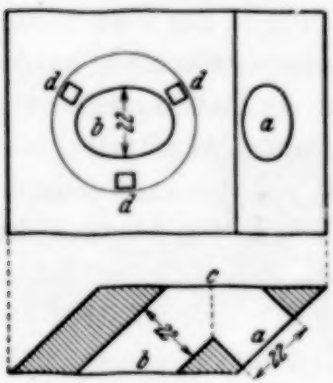


Fig. 1. Zwischenstück aus Invarstahl für das Flußspat-interferometer.

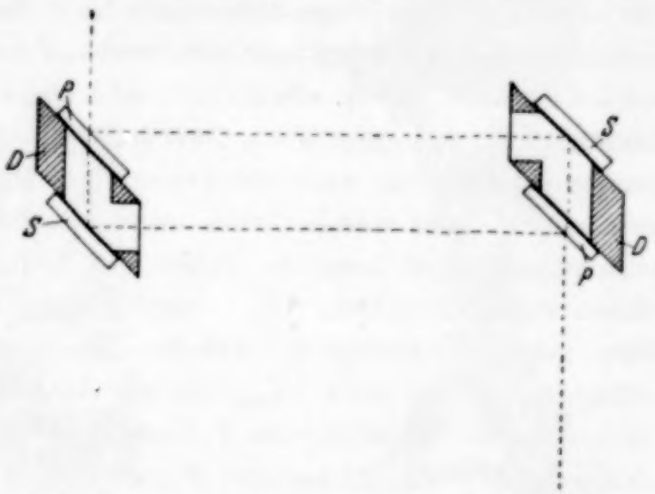


Fig. 2. Horizontaler Querschnitt durch das Flußspat-interferometer.

stück D mit einer halbdurchlässig verspiegelten Vorderplatte P und einem undurchlässigen Spiegel S auf der Rückseite. Wie das gewöhnliche Jaminsche Instrument besteht der Apparat aus zwei völlig identischen Teilen. Um die Temperaturempfindlichkeit möglichst herabzusetzen, wurden die beiden Zwischenstücke aus französischem Invarstahl hergestellt. Jedes von ihnen ist ein prismatischer Block von 6,5 cm Höhe. Die Grundfläche ist ein Parallelogramm, dessen spitze Winkel 45° groß, dessen größere Seiten 6,5 cm lang sind und einen Abstand von 22 mm besitzen. Für den Durchgang des Lichtes erhielt jeder Block senkrecht und parallel zur kleineren Seitenfläche zwei Bohrungen (a und b von Fig. 1) von 22 mm Durchmesser, die die eine der größeren Seitenflächen in gemeinsamer Ellipse (c) durch-

[1]) A. Filippov, ZS. f. Phys. **69**, 526, 1931. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Filippov für die freundliche Überlassung der Zeichnungen zu seinem Instrument unseren Dank aussprechen.

stoßen. Der Block wurde aus dem Vollen so ausgearbeitet, daß auf den großen Seitenflächen drei quadratische Auflageflächen (*d*) von 5 mm Seitenlänge etwa 1 mm hoch herausragen, die, wie Fig. 1 zeigt, innerhalb eines Kreises von 40 mm Durchmesser symmetrisch angeordnet sind. Es gelang, durch rein mechanische Kontrolle die Höhe der Auflageflächen so genau zu schleifen, daß der Abstand der beiden durch je drei von ihnen bestimmte Ebenen überall bis auf weniger als ein hundertstel Millimeter gleich groß war[1]). Zur Überwachung des feineren Schleifprozesses wurde dann eine optische Kontrolle gewählt. Ein Fernrohr von 60 cm Brennweite, versehen mit Gaußschem Okular, wurde durch Autokollimation auf unendlich gestellt. Das von einer Bogenlampe ausgehende Licht fiel auf die aus Vorderplatte, Distanzstück und Rückspiegel bestehende „Jamin"-Platte und wurde dort in zwei Strahlen zerlegt, die rechtwinklig abgelenkt und an einem optisch planen Spiegel in sich reflektiert werden. Im Gesichtsfeld des Gaußschen Okulars erhielt man, wenn die beiden Interferometerplatten nicht genau zueinander parallel standen, *zwei* gespiegelte Bilder des Fadenkreuzes, aus deren gegenseitiger Lage die Fehler der Auflageflächen unmittelbar abgelesen werden konnten. Diese wurden dann unter Verwendung feinsten Schmirgelpapiers korrigiert. Auf diese Weise gelang es, den Abstand der Auflageflächen auf etwa $^1/_{1000}$ mm gleichzumachen. Die letzten Fehler wurden durch Variation des Federdruckes der drei Federn *f* (Fig. 3a) korrigiert, die den Rückspiegel *S* gegen die Auflageflächen pressen. Zu diesem Zweck waren diese Federn in ähnlicher Weise montiert wie bei der Zeissschen Konstruktion der Perot-Fabryschen Etalons. Die Federn *f* in Fig. 3a, die das Interferometer von der Rückseite zeigt, sind um die Achsen *a* drehbar gelagert. Durch Anziehen der Schrauben *s* werden die Federn durchgebogen und der Stift *st* stärker gegen den Spiegel *S* gepreßt. Man erkennt in Figur 3a weiter die Montierung des Instruments, die Justiermöglichkeiten um eine horizontale Achse *h* vermittelst des Triebes t_h, um eine durch das Zentrum der Grundfläche gehende Vertikalachse *v* vermittelst des Triebes t_v, ferner ist die Bohrung für den Austritt des am Spiegel reflektierten Lichtes erkennbar. Jedes der beiden Instrumente ist auf einen kräftigen Reiter aufgeschraubt und an je einem Ende einer optischen Bank von 1,5 m Länge aufgestellt. Spiegel und Vorderplatte

[1]) Die Distanzstücke wurden in der Werkstatt des Astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam unter Leitung von Herrn Hermann von unserem Mechaniker, Herrn Gürgen, in vortrefflicher Weise hergestellt. Wir danken Herrn Prof. Ludendorff auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Werkstatt seines Instituts für den Bau des Instruments.

des Interferometers sind kreisförmige Platten von 40 mm Durchmesser. Der Spiegel aus amorphem Quarz ist 5 mm dick und wurde bei der I. G. in Oppau von Dr. Hochheim in Heidelberg[1]) mit einer Aluminiumsilberlegierung und später mit einer neuen Siliciumlegierung belegt, die gutes Reflexionsvermögen im Ultravioletten besitzt. Besonders die neue Legierung ist außerordentlich haltbar und wird im Gegensatz zu der ersten auch unter dem dauernden Einfluß ultravioletten Lichtes nicht trübe. Als halbdurchlässige Vorderplatten wurden zunächst zwei kristalline Quarzplatten von

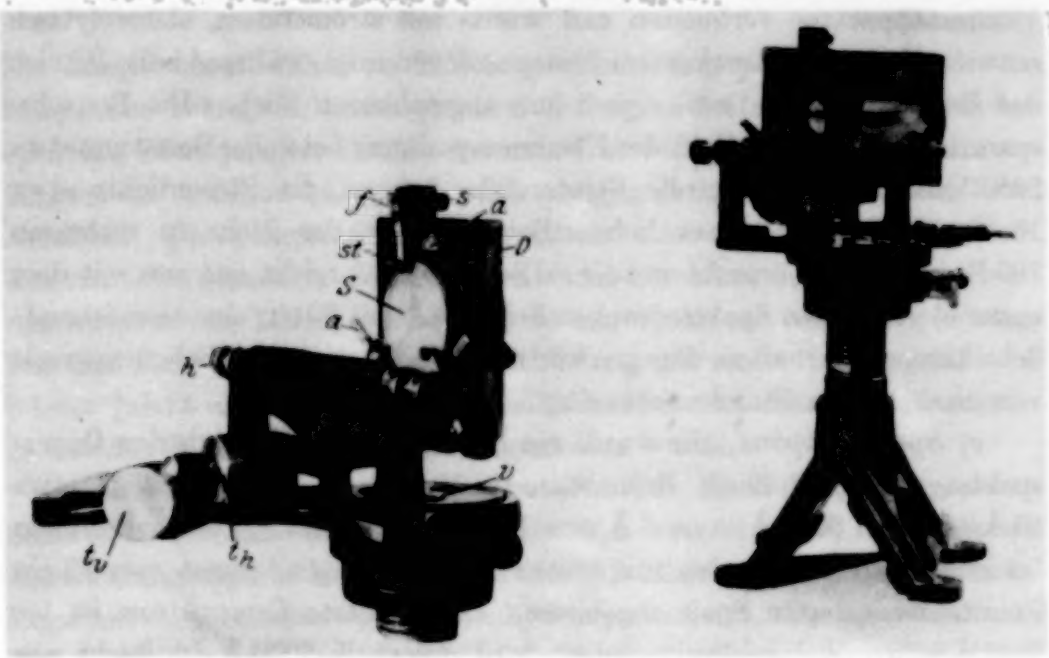


Fig. 3a. Fig. 3b.
Halter eines Plattenpaares des Flußspatinterferometers.

4 mm Dicke, senkrecht zur Achse geschliffen, benutzt, die mit einem halbdurchlässigen Platinspiegel durch kathodische Zerstäubung belegt wurden. Später erhielten wir aus den Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zwei Flußspatplatten aus reinstem Flußspat von 5 mm Dicke, die von der Firma Halle Nachfolger in vorzüglicher Weise planparallel geschliffen wurden. Es ist beabsichtigt, diese Platten mit ihren Trägern in evakuierbare Töpfe einzusetzen, so daß Dispersionsversuche bis an die Grenze der Durchlässigkeit des Flußspats ausgeführt werden können.

b) *Lichtquelle.* Als Lichtquelle diente ein wasserstoffgefülltes U-förmiges Geißlerrohr aus Quarz, das zur Kühlung in einem Blechkasten völlig unter

[1]) Wir möchten Herrn Dr. Hochheim für sein großes Entgegenkommen auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

Wasser stand. Die Anwendung von Quarz erwies sich als unerläßlich, nachdem verschiedene Versuche, Glasröhren verschiedener Konstruktion so hoch zu belasten, wie es zur Erzielung einer ausreichenden Intensität notwendig ist, fehlgeschlagen waren. Das benutzte Rohr besitzt Aluminiumelektroden von 60 mm Durchmesser und 15 cm Länge. Das Leuchtrohr hat eine lichte Weite von 6 mm, ist 20 cm lang und innen versilbert. Als Austrittsfenster dient eine Flußspatlinse von 20 cm Brennweite und 20 mm Durchmesser. Das Rohr war vermittelst zweier Quarzglasverbindungsstücke mit der Vakuumapparatur verbunden und wurde mit strömendem, elektrolytisch entwickeltem und getrocknetem Wasserstoff gereinigt, während beim Betrieb das Rohr bei einem Druck von 1 mm abgeschlossen blieb. Die Betriebsspannung betrug 2500 Volt, die Klemmenspannung bei voller Belastung etwa 2000 Volt. Hierbei war die Stromstärke 3 Amp., die Stromdichte etwa 10 Amp./cm^2. Bei dieser hohen Belastung ist das Rohr in mehreren 100 Brennstunden erprobt worden. Die Intensität reicht aus, um mit dem unter c) genannten Spektrographen bei 2500 Å mit 30 sec eine ausreichende Schwärzung zu erhalten, dagegen war bei 1900 Å bereits eine Belichtungszeit von einer halben Stunde notwendig.

c) Spektralapparat. Es wurde ein Steinheilscher Einprismen-Quarzspektrograph von 40 cm Brennweite 1 : 10 benutzt, der bei 2537 etwa 10 Å/mm, bei 2000 Å etwa 5 Å/mm Dispersion besitzt. Die horizontalen Interferenzstreifen wurden mit einem Quarzflußspatachromat von 12 cm Brennweite auf dem Spalt abgebildet. Das benutzte Quarzprisma ist bis 2100 Å sehr gut durchlässig, jedoch wird unterhalb 2000 Å das Licht nur noch durch die Spitze des Prismas bis zu Basislängen von 1 cm durchgelassen. Hierdurch erklärt sich zum großen Teil die außerordentliche Verlängerung der Belichtungszeit in dieser Spektralgegend. Photographiert wurde auf Agfa-Ultra-Spezialplatten, die für die Aufnahmen unterhalb 2200 Å mit Öl sensibilisiert wurden. Die besten Resultate wurden hierbei mit dickflüssigem, bereits im Tageslicht bläulich fluoreszierenden Öl (Kompressoröl) erzielt, von dem einige Tropfen in 100 ccm Petroläther gelöst wurden. Die Platten blieben in einem solchen Bade etwa eine Minute und trockneten an der Luft in wenigen Sekunden. Vor dem Entwickeln wurde das Öl durch Baden der Platten in Aceton entfernt. Die Ölsensibilisierung ist von 2250 Å an sehr wirksam. Unterhalb 1950 sind Schumann-Platten (von Adam Hilger) überlegen.

d) Interferenzrohre. Die Interferenzrohre waren 120 cm lang und an den Enden mit planparallelen Flußspatplatten von 3 mm Dicke und 20 mm Durchmesser verschlossen, die mit Wachskitt oder weißem Siegellack

aufgekittet wurden. Nach dem Aufkitten der Verschlußplatten wurde die Länge der Rohre genau gemessen und dann um die bekannte Dicke der Verschlußplatten vermindert, um die Länge der im Strahlengang befindlichen Gasschicht zu ermitteln. Für das bei den Versuchen mit Sauerstoff gefüllte Rohr ergab hierbei eine Messung mit Bandmaß

1199,9 mm,

mit Kathetometer

1200,1 mm.

Die Länge wurde daher zu $1200{,}0 \pm 0{,}1$ mm angenommen. Die Interferenzrohre ruhten in einem eisernen U-Träger, der auf Reitern auf der optischen Bank gelagert war. Sie waren in Watte eingepackt, um die Schwankungen der Außentemperatur, die im übrigen gering war, möglichst fernzuhalten. Die Temperatur wurde mittels eines geeichten Quecksilberthermometers gemessen. Beide Röhren waren untereinander unter Zwischenschaltung zweier Hähne verbunden, ferner direkt mit der Pumpleitung. Das eine Rohr stand außerdem in Verbindung mit einem Vorratsgefäß von 8 Liter Inhalt und mit einem Quecksilbermanometer, dessen Druckangabe in üblicher Weise kathetometrisch gemessen wurde.

e) *Herstellung von reinem Sauerstoff.* Die Herstellung von reinem Sauerstoff geschah elektrolytisch mit dem von Gaede[1]) angegebenen Entwicklungsapparat mit Spülelektrode. Als Elektrolyt wurde reine Kalilauge mit einem Zusatz von Bariumhydroxyd benutzt. Das letztere diente zur Ausfällung von Carbonaten, wodurch Verunreinigungen mit Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxyd verhindert werden. Das Gas wurde durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr geleitet, weiter über Phosphorpentoxyd getrocknet und strömte dann bei etwa 400° über Kupferoxyd, wodurch Reste von Wasserstoff entfernt wurden. In einem Ausfriergefäß, das mit Acetonkohlensäuregemisch gekühlt war, wurden letzte Reste kondensierbarer Gase entfernt, worauf der so gereinigte Sauerstoff in das Vorratsgefäß eintrat.

Meßmethode.

Die Meßmethode ist die zuerst von Puccianti angegebene, oft beschriebene Interferenzmethode. Es wird die Anzahl k von Interferenzstreifen gemessen, die beim Einbringen einer bestimmten Menge Gas von der Schichtlänge l, dem Druck p, der Temperatur t in den Gang des einen der beiden interferierenden Strahlen bei der Wellenlänge λ wandern. Ist

[1]) W. Gaede, Ann. d. Phys. **41**, 289, 1913.

$n_{p,t}$ der Brechungsquotient des Gases und geschieht die Messung an der im Vakuum gemessenen Wellenlänge λ, so ist

$$n_{p,t} - 1 = \frac{k \cdot \lambda}{l}. \tag{1}$$

Die Messungen zerfallen in zwei Teile. Erstens wird an einer bestimmten Wellenlänge λ_0 visuell die Anzahl k_0 der Streifen gezählt, die bei allmählichem Abpumpen des Gases vom Druck p und der Temperatur t aus einem der Interferenzrohre wandert. Zweitens wird bei demselben Druck und derselben Temperatur das gesamte von Interferenzstreifen durchzogene Spektrum photographiert und hierauf durch Ausmessung der Photogramme an den zu untersuchenden Wellenlängen diejenige Zahl Δk von Streifen bestimmt, die dort mehr gewandert sind als an der Wellenlänge λ_0. Hierdurch wird für diese Wellenlängen $k = k_0 + \Delta k$ ermittelt und man erhält nach (1) den Verlauf des Brechungsquotienten für das gesamte Spektrum. Die Messungen wurden bei 270 mm ausgeführt. Dieser Druck wurde gewählt, weil dann bei der verwandten Schichtlänge $l = 120$ cm bis an die kurzwellige Grenze des untersuchten Spektralbereichs die Interferenzstreifen im Spektrogramm noch getrennt waren und gemessen werden konnten.

Die visuelle Streifenzählung zur Absolutbestimmung des Brechungsquotienten wurde an der D_1-Linie 5896 Å ausgeführt. Als Lichtquelle diente eine Na-Lampe der Osramgesellschaft. Die Beobachtung geschah so, daß im Spektrographen an der Stelle der photographischen Platte mit einer Lupe das Wandern der Streifen durch eine horizontale Marke — einen quer über den Spektrographenspalt gespannten Draht von einigen μ Dicke — beobachtet wurde. Die Beobachtung geschah bei abnehmendem Druck. Längere Zeit nach Einfüllung des Gases in das Interferenzrohr, wenn die Interferenzstreifen völlig unbeweglich waren, wurden Temperatur und Druck gemessen. Dann wurde das Gas durch ein vorher eingestelltes Strömungsventil langsam abgepumpt. Pro Millimeter Druckabnahme wanderte ungefähr ein Streifen. Zum Schluß wurden die Verbindungshähne zwischen beiden Interferenzrohren geöffnet, wobei ein Wandern von Streifen nicht mehr erfolgen durfte.

Um vergleichbare Resultate zu haben, insbesondere zum Vergleich mit den Ergebnissen früherer Beobachter, die im allgemeinen bei Atmosphärendruck gemessen haben, mußte eine Reduktion auf Normaldruck und Temperatur erfolgen. Der Zusammenhang zwischen Druck und Brechungsquotient wird im allgemeinen durch die Mascartsche Formel

$$n - 1 = \text{const } p\,(1 + \beta p)$$

dargestellt[1]). Über die Größe β liegen übereinstimmende Resultate nicht vor. Ältere Messungen ergaben, daß β mit der entsprechenden Konstanten β' der Formel

$$\varrho = \text{const}\, p\,(1 + \beta' p)$$

übereinstimmt, durch die der Zusammenhang zwischen der Dichte ϱ des Gases und dem Druck dargestellt wird. In diesem Falle besteht also Proportionalität zwischen $n - 1$ und ϱ entsprechend dem Dale-Gladstoneschen Gesetz. β und β' haben nach den älteren Messungen für Sauerstoff die Größe 1,0 bis $1{,}1 \cdot 10^{-6}$. Dagegen ist nach neueren Untersuchungen von Posejpal[2]) an Luft und Kohlensäure β selbst eine Funktion von p, nimmt mit wachsendem Druck stark ab und nur der Mittelwert für sehr große Druckintervalle hat die angegebene Größe. Innerhalb des Druckbereichs von Null bis zu einer Atmosphäre wird von Šafránek[3]) für O_2 $\beta = 5{,}27 \cdot 10^{-6}$ angegeben. Wegen dieser Unsicherheit wurde auch bei 600 mm eine Meßreihe an der D_1-Linie (5896 Å) durchgeführt. Diese ergab nach Reduktion auf gleichen Druck [Gleichung (2)] numerische Übereinstimmung mit den Meßreihen bei 270 mm. Hieraus würde sich bei der erzielten Meßgenauigkeit für diesen Druckbereich ein wesentlich kleinerer Wert für β, nämlich höchstens $3 \cdot 10^{-7}$ ergeben. Für die Reduktion auf Normaldruck ist β daher im folgenden ganz vernachlässigt worden. Diese erfolgte nach der Formel

$$n_0 - 1 = (n_{p,t} - 1) \cdot \frac{760}{p}(1 + \alpha t) \qquad (2)$$

mit $\alpha = 0{,}003674$ für Sauerstoff[4]). Der Widerspruch, der zwischen dem Befund von Posejpal und Šafránek einerseits und der von uns gefundenen Proportionalität von p und $n - 1$ andererseits zweifellos besteht, kann hier unerörtert bleiben. Für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist er nicht von Bedeutung, zumal β erfahrungsgemäß von der Wellenlänge unabhängig ist und seine Größe daher ohne Einfluß auf den Dispersionsverlauf und die Lage der Eigenfrequenzen ist.

Meßergebnisse.

1. Absolutbestimmung des Brechungsquotienten bei $\lambda = 5896$ Å. Es wurden zwei Meßreihen bei einem Druck von etwa 270 mm ausgeführt, welche etwa zehn Einzelmessungen enthielten und im Abstand von mehreren

[1]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung von G. Jaffé im Handb. d. Experimentalphysik **19**, 112ff.

[2]) V. Posejpal, Ann. d. Phys. **53**, 629, 1917; Journ. de Phys. et le Radium (6) **2**, 85, 1921.

[3]) Vgl. V. Posejpal, Journ. de Phys. (6) **4**, 450, 1923.

[4]) J. Otto, Handb. d. Experimentalphysik **8** [2], 202.

Monaten mit ganz verschiedener Füllung des Vorratsgefäßes unternommen wurden. Der nach Formel (2) auf Normalumstände reduzierte Brechungsquotient ergab sich aus der ersten Meßreihe zu

$$n - 1 = 2705{,}9 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}4,$$

aus der zweiten Meßreihe zu

$$n - 1 = 2705{,}9 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}2.$$

Mit dem gleichen Gasvorrat wie bei der zweiten Meßreihe wurde eine dritte Reihe bei einem Druck von 600 mm aufgenommen mit dem Ergebnis $n - 1 = 2705{,}9 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}1$. Die Genauigkeit des Absolutwertes wird auf 1 bis $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ geschätzt.

2. Messung des Brechungsquotienten zwischen 5896 *und* 1920 Å. Tabelle 1 enthält unter L. W. die numerischen Ergebnisse für einige Punkte des Spektralbereichs $\lambda = 5897$ bis 1920 Å, denen zum Vergleich Messungen früherer Beobachter hinzugefügt sind. Die unter L. W. angegebenen Zahlen sind zwischen den einzelnen Meßpunkten interpoliert. Diese besaßen zwischen

5900	und	3500 Å	einen	Abstand	von	150	bis	200 Å
3500	„	3000 „	„	„	„	100	„	150 „
3000	„	2500 „	„	„	„	50	„	100 „
2500	„	2000 „	„	„	„	10	„	50 „
2000	„	1900 „	„	„	„	1	„	10 „

Bei den Vergleichszahlen sind nur die neueren Messungen berücksichtigt. Von den angegebenen Beobachtern hat nur Stoll[1]) nach der gleichen Methode gearbeitet wie wir. Mit dem Jaminschen Interferometer sind ferner die Messungen von Cuthbertson[2]) und Koch[3]) ausgeführt, während Rentschler[4]) und Howell[5]) das Perot-Fabrysche Interferometer benutzt haben. Außer Stoll haben alle Beobachter an einzelnen Spektrallinien gemessen und nicht gleichzeitig das gesamte Spektrum photographiert. Die Zahlen aller Beobachter sind aus den bei ihnen angegebenen Dispersionsformeln berechnet, nur bei Howell, dessen Formel mit seinen Beobachtungen schlecht übereinstimmt, sind sie zwischen seinen Messungen graphisch interpoliert. Die Werte von Howell und Rentschler stimmen weder absolut noch relativ mit unseren und den übrigen Messungen über-

[1]) E. Stoll, Ann. d. Phys. (4) **69**, 81, 1922.
[2]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 151, 1910.
[3]) J. Koch, Nova acta Soc. Upsal. (4) Nr. 5, 1909.
[4]) H. C. Rentschler, Astrophys. Journ. **28**, 345, 1908.
[5]) J. T. Howell, Phys. Rev. (2) **6**, 81, 1915.

Tabelle 1.
Brechungsquotient von Sauerstoff.
$(n-1)\cdot 10^7$.

λ (vac) Å	L. W.	Koch	Cuthbertson	Stoll	Rentschler	Howell
5897,4	2705,9	2696,8	2707,8	2708,6	2718,5	2713
5500	2713,6	2704,6	2716,1	2717,3	2723,5	2726
5000	2728,2	2718,1	2729,7	2731,1	2732,5	2740
4500	2746,7	2736,6	2748,3	2749,8	2746,5	2761
4000	2775,0	—	—	—	2769,9	2789
3500	2819,6	—	—	—	2811,8	2835
3000	2891,4	—	—	—	—	2915
2500	3036,2	—	—	—	—	—
2000	3440,6	—	—	—	—	—
1920	3588,7	—	—	—	—	—

ein. Die Kurve von Howell verläuft wesentlich steiler, die von Rentschler wesentlich flacher als die unserige. Die niedrigen Werte von Koch sind, wie schon Stoll bemerkt, wahrscheinlich auf Verunreinigungen des benutzten Gases zurückzuführen, da Koch Bombensauerstoff verwendet hat.

Dispersionsformel.

Der Darstellung der Meßergebnisse wurde eine Formel vom Typus

$$n-1 = C\cdot\sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2-\nu^2} = C\cdot\sum_i \frac{f_i\,\lambda^2\lambda_i^2}{\lambda^2-\lambda_i^2} \qquad (3)$$

mit

$$C = \frac{e^2 N}{2\pi m c^2} = 1{,}209_8\cdot 10^6$$

(e, m Ladung und Masse des Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit, N Avogadrosche Zahl/cm³, $\lambda = 1/\nu$) zugrunde gelegt. ν ist in cm^{-1} zu messen, f_i sind die zu den Eigenfrequenzen ν_i gehörigen Oszillatorenstärken. Es war nicht nur zu berechnen, mit welchen Werten für die Konstanten ν_i, f_i eine Darstellung der vorliegenden Messungen am besten erreicht werden konnte, sondern auch, wie viele Glieder in der Summe (1) notwendig angenommen werden mußten, bzw. ausreichend sind, um eine Übereinstimmung zwischen Messungen und Rechnungen zu erhalten. Von den früheren Beobachtern sind außer von Koch und Cuthbertson nur halb empirische Formeln von der Gestalt

$$n-1 = a_0 + \frac{a_1}{\lambda^2} + \frac{a_2}{\lambda^4} \qquad (4)$$

benutzt worden, da sie zur Darstellung der Dispersion in dem untersuchten Spektralbereich bis 4300 Å, ja selbst bis 3300 Å (Rentschler) ausreichend

sind. J. T. Howell hat bis 2750 gemessen und konnte mit einer solchen Formel eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Beobachtungen und Messungen nicht erzielen. Da die Formel (4) durch Reihenentwicklung der einzelnen Glieder der theoretisch begründeten Formel (3) nach Potenzen von $1/\lambda$ entsteht:

$$n-1 = C\left\{\sum f_i \lambda_i^2 + \frac{\sum f_i \lambda_i^4}{\lambda^2} + \frac{\sum f_i \lambda_i^6}{\lambda^4} + \cdots\right\}, \qquad (5)$$

so kann man nicht erwarten, mit der abbrechenden Reihe (4) brauchbare Resultate zu erhalten, wenn (5) schlecht konvergiert. Dies ist aber um so eher der Fall, je mehr λ_i/λ gegen 1 geht. Hierauf ist das negative Resultat Howells zurückzuführen. Dagegen kommt man im sichtbaren Gebiet und im nahen Ultraviolett, wie die Formeln von Rentschler und Stoll zeigen, mit der Formel (4) aus, im sichtbaren Gebiet sogar selbst ohne Berücksichtigung der vierten Potenz von $1/\lambda$. Ebenso konnten Koch und Cuthbertson, die von der Formel (3) ausgingen, und ebenfalls nur im Sichtbaren und ultraroten Spektralgebiet beobachtet haben, ihre Messungen mit einer einzigen Eigenfrequenz darstellen, und zwar Cuthbertson mit

$$\lambda_0 = 837{,}8\,\text{Å}, \qquad f_0 = 3{,}1237,$$

Koch mit

$$\lambda_0 = 836{,}6\,\text{Å}, \qquad f_0 = 3{,}1193.$$

Es fällt auf, daß weder die Formel von Koch, noch die numerisch fast mit ihr übereinstimmende Formel von Cuthbertson der Existenz der Schumann-Runge-Banden Rechnung trägt, sondern den Schwerpunkt der für die Dispersion verantwortlichen Eigenfrequenzen wesentlich weiter nach Ultraviolett verlegt. Es zeigt sich nun, daß die eingliedrige Dispersionsformel ganz versagt, wenn man sie für den wesentlich nach Ultraviolett erweiterten Spektralbereich benutzen will, der in der vorliegenden Arbeit untersucht worden ist. In Tabelle 2, Spalte 5 ist eine solche Darstellung mit

$$\lambda_0 = 992{,}16\,\text{Å}, \qquad f_0 = 2{,}2065$$

versucht worden. Sowohl mit dieser wie mit jeder anderen derartigen Formel ist keine Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung zu erzielen. Diese kann erst hergestellt werden, wenn man zu einer zweigliedrigen Dispersionsformel übergeht. Dabei ergibt sich, daß nur eine einzige solche Darstellung möglich ist, d. h. sowohl die λ_i wie die f_i können nur in sehr geringen Grenzen variiert werden. Es ist nicht möglich, etwa die λ_i an vorgegebenen Stellen anzunehmen und durch geeignete Wahl der f_i

Tabelle 2.

Brechungsquotient von Sauerstoff.

$(n-1)\cdot 10^7$.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
λ (vac) Å	beob.	ber. nach Gleichung (6)	Differenz beob.—ber.	ber. mit eingliedriger Dispersionsformel
5900	2705,8	2705,8	0,0	2705,8
5800	07,5	07,7	− 0,2	
5700	09,4	09,7	− 0,3	
5600	11,4	11,9	− 0,5	
5500	13,6	14,2	− 0,6	2712,2
5400	16,2	16,6	− 0,4	
5300	19,0	19,2	− 0,2	
5200	22,0	22,0	0,0	
5100	25,1	24,9	+ 0,2	
5000	28,2	28,1	+ 0,1	2737,6
4900	31,5	31,4	+ 0,1	
4800	34,9	34,9	0,0	
4700	38,6	38,7	− 0,1	
4600	42,5	42,7	− 0,2	
4500	46,7	47,1	− 0,4	2763,7
4400	51,1	51,9	− 0,8	
4300	56,0	57,0	− 1,0	
4200	61,7	62,5	− 0,8	
4100	67,7	68,5	− 0,8	
4000	75,0	75,1	− 0,1	2801,7
3900	82,7	82,1	+ 0,6	
3800	91,1	89,9	+ 1,2	
3700	99,8	98,4	+ 1,4	
3600	2809,5	2807,8	+ 1,7	
3500	19,6	18,1	+ 1,5	2859,0
3400	30,0	29,6	+ 0,4	
3300	42,0	42,5	− 0,5	
3200	56,7	56,9	− 0,2	
3100	73,3	73,0	+ 0,3	
3000	91,4	91,4	0,0	2948,4
2900	2911,6	2912,3	− 0,7	
2800	35,7	36,4	− 0,7	
2700	63,7	64,7	− 1,0	
2600	98,0	97,5	+ 0,5	
2500	3036,2	3036,7	− 0,5	3120,9
2400	83,4	84,3	− 0,9	
2300	3141,5	3142,2	− 0,7	
2200	3214,8	3215,6	− 0,6	
2100	3309,9	3311,1	− 1,2	
2000	3440,6	3440,6	0,0	3408,3
1950	3525,8	3524,2	+ 1,6	
1920	3588,7	3583,1	+ 5,6	3574,0

eine brauchbare Darstellung zu erhalten, sondern sämtliche vier Konstanten sind durch die empirischen Daten festgelegt, oder anders ausgedrückt: man kommt zu fast gleichen Werten der Konstanten, welche der vier Werte-

paare von $n-1$ und λ man zur Berechnung der Konstanten auch benutzt. In Tabelle 2, Spalte 3 sind die nach einer solchen Formel berechneten Werte eingetragen. Die Formel lautet:

$$n-1 = 1{,}2098 \cdot 10^6 \left\{ \frac{0{,}202\,38}{0{,}463\,66 \cdot 10^{10} - \nu^2} + \frac{5{,}9265}{3{,}3746 \cdot 10^{10} - \nu^2} \right\}. \quad (6)$$

Die zugehörigen Dispersionskonstanten sind[1]):

$\lambda_2 = 1{,}4686 \cdot 10^{-5}$ cm, $f_2 = 0{,}202\,38$, $\lambda_3 = 0{,}544\,36 \cdot 10^{-5}$ cm, $f_3 = 5{,}9265$.

(Die Eigenwellenlänge λ_1 wird weiter unten eingeführt werden.) Zur Berechnung benutzt worden sind die zu $\lambda = 5{,}9,\ 4{,}0,\ 3{,}0$ und $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm gehörigen Werte von $n-1$. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen gut, wenn auch nicht ohne systematische Abweichungen.

Die wesentlichsten Abweichungen liegen unter 2000 Å und sind leicht durch Annahme einer dritten Eigenfrequenz in der Nähe von 1900 Å mit einem sehr kleinen f-Wert zu beheben, wenn man zugleich λ_2 und f_3 unbedeutend abändert. Die so gewonnene Dispersionsformel, die unsere vorliegenden Messungen am besten darstellt, lautet dann:

$$n-1 = 1{,}2098 \cdot 10^6 \left\{ \frac{0{,}202\,38}{0{,}464\,09 \cdot 10^{10} - \nu^2} + \frac{5{,}9276}{3{,}3746 \cdot 10^{10} - \nu^2} + \frac{0{,}000\,040\,4}{0{,}2774 \cdot 10^{10} - \nu^2} \right\}. \quad (7)$$

Die zugehörigen Konstanten sind:

$\lambda_1 = 1{,}898\,6 \cdot 10^{-5}$ cm, $f_1 = 4{,}04 \cdot 10^{-5}$.
$\lambda_2 = 1{,}467\,9$ (statt $1{,}4686$) $\cdot 10^{-5}$ cm, $f_2 = 0{,}202\,38$,
$\lambda_3 = 0{,}544\,36 \cdot 10^{-5}$ cm, $f_3 = 5{,}9276$,

In Tabelle 3 sind die beobachteten sowie die nach Gleichung (6) und nach Gleichung (7) berechneten Brechungsquotienten für die Wellenlängen zwischen 2400 und 1920 Å zusammengestellt, wobei noch eine größere Zahl von Zwischenwerten als in Tabelle 2 angegeben sind. Man sieht, daß Gleichung (7) nicht nur die Abweichungen unterhalb 2000 Å, sondern auch die in der Nähe von 2100 Å fast vollständig beseitigt. Die noch bestehenden Abweichungen liegen nur wenig außerhalb der Meßfehler und beruhen vermutlich darauf, daß wir die über einen breiten Wellenlängenbereich erstreckten Bandensysteme durch nur zwei Eigenfrequenzen bei 1468 und

[1]) In der kurzen Mitteilung, Phys. Rev. **40**, 123, 1932 waren auf Grund vorläufiger Berechnungen die Konstanten $\lambda_2 = 1470$ Å, $\lambda_3 = 550$ Å, $f_2 = 0{,}2$ und $f_3 = 5{,}9$ angegeben.

Tabelle 3.

Brechungsquotient von Sauerstoff.

$(n-1)\cdot 10^7$.

	beob.	ber. nach Gleichung (6)	Differenz	ber. nach Gleichung (7)	Differenz
2400	3083,4	3084,3	— 0,9	3083,7	— 0,3
2300	3141,5	3142,2	— 0,7	3141,6	— 0,1
2250	3176,4	3176,9	— 0,5	3176,3	+ 0,1
2200	3214,8	3215,6	— 0,8	3215,1	— 0,3
2175	3236,4	3237,1	— 0,7	3236,6	— 0,2
2150	3258,4	3260,2	— 1,8	3259,8	— 1,4
2125	3283,4	3284,9	— 1,5	3284,5	— 1,1
2100	3309,9	3311,1	— 1,2	3310,7	— 0,8
2080	3332,9	3333,9	— 1,0	3333,4	— 0,5
2060	3357,0	3358,1	— 1,1	3357,6	— 0,6
2040	3382,7	3383,8	— 1,1	3383,4	— 0,7
2020	3410,6	3411,4	— 0,8	3411,0	— 0,4
2000	3440,6	3440,7	— 0,1	3440,6	0
1990	3456,6	3456,1	+ 0,5	3456,3	+ 0,3
1980	3473,2	3472,1	+ 1,1	3472,4	+ 0,8
1970	3490,8	3488,8	+ 2,0	3489,3	+ 1,5
1960	3508,2	3506,2	+ 2,0	3507,1	+ 1,1
1950	3525,8	3524,3	+ 1,5	3525,7	+ 0,1
1940	3546,3	3543,1	+ 3,0	3544,9	+ 1,4
1930	3566,9	3562,7	+ 4,2	3565,6	+ 1,3
1920	3588,7	3583,1	+ 5,6	3588,6	+ 0,1

544 Å ersetzt haben. Jedenfalls haben wir uns durch besondere Rechnungen überzeugt, daß es keinen Sinn hat, noch eine weitere Eigenfrequenz einzuführen.

Was nun die physikalische Bedeutung der drei gefundenen Eigenfrequenzen betrifft, so ist klar, daß λ_1 der (5, 0)-Bande, deren Kante bei 1903 Å liegt, entspricht. Der zugehörige f_1-Wert ist als Mittelwert der zu den verschiedenen Rotationslinien gehörigen f-Werte anzusehen, die von den verschiedenen Rotationsniveaus des nullten Schwingungszustandes in die Rotationsniveaus des fünften Schwingungszustandes des angeregten Moleküls führen[1]). Da von jedem Rotationsniveau zwei Linien aus-

[1]) Ist nämlich der untere Zustand eines Quantenüberganges in mehrere (Rotations-) Zustände aufgespalten, so ist die Gesamtzahl N der Moleküle auf diese verschiedenen Zustände aufzuteilen. Jeder dieser durch den Index j gekennzeichneten Zustände besitzt daher die Molekülzahl $N_j = \zeta_j N$, wobei $\sum \zeta_j = 1$ ist. Im Fall verschiedener Rotationszustände ist

$$\zeta_j = \text{const} \cdot g_j \cdot e^{-E_j/kT},$$

wenn g_j das statistische Gewicht, E_j die Rotationsenergie des Zustandes j bedeutet. Sind von jedem Zustand j aus mehrere Übergänge in höhere durch den Index k gekennzeichnete Zustände möglich, so tritt eine Doppelsumme

gehen[1]), deren f-Werte sich addieren, ist $f \sim 2 \cdot 10^{-5}$ der mittlere f-Wert der Oszillationsstärke einer solchen Linie; ihm entspricht eine Übergangswahrscheinlichkeit $A \sim 4 \cdot 10^4$, falls man die bekannte Beziehung

$$f_{kj} = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{kj}^2} = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \lambda_{kj}^2 \cdot 0{,}67$$

benutzt. Die mittlere Lebensdauer eines dieser angeregten Zustände ist also etwa 10^{-5} sec. Der hier gefundene kleine f-Wert ist offenbar die Ursache dafür, daß diese Bande und erst recht die längerwelligen Banden, die erfahrungsgemäß noch schwächer sind, keine unter unseren Versuchsbedingungen erkennbare anomale Dispersion hervorrufen. Die bei noch kürzeren Wellenlängen gelegenen Banden, die Übergänge nach höheren Schwingungszuständen entsprechen, werden immer stärker. Um ihren Einfluß auf die Dispersion kennenzulernen, müßte man die Messungen noch weiter nach Ultraviolett ausdehnen. Vorbereitungen hierzu, bei denen die ganze Apparatur ins Vakuum gesetzt wird und in Verbindung mit einem Vakuumflußspatspektrographen benutzt werden soll, sind, wie erwähnt, bereits im Gange. Mit einer solchen Apparatur lassen sich noch viele andere wichtige Untersuchungen anstellen, da ja die Absorptionsstellen der meisten Gase im kurzwelligen Ultraviolett liegen.

Was die zwei anderen gefundenen Eigenfrequenzen bei 1468 und bei 544 Å betrifft, die den Verlauf der Dispersion vom Sichtbaren bis herab zu etwa 2000 Å maßgebend bestimmen, so liegt es nahe, die erstere dem Kontinuum zuzuordnen, das sich bekanntlich an die Grenze der Schumann-Runge-Banden bei 1750 Å anschließt, und die zweite einem weiter im äußersten Ultraviolett gelegenen Absorptionsbandensystem.

---

auf (vgl. die in ZS. f. Phys. **48**, 17, 1928 aufgestellte allgemeine Dispersionsformel):

$$\sum_{jk} f_{jk} N_j = \sum_j (N_j \sum_k f_{jk}) = N \cdot \sum_j (\zeta_j \sum_k f_{jk}).$$

Wegen der Nebendedingung $\sum \zeta_j = 1$ ist der auf der rechten Seite stehende Ausdruck

$$\sum_j (\zeta_j \sum_k f_{jk}) = \overline{\sum_k f_{jk}} = f_0$$

ein *Mittelwert* der für die verschiedenen unteren Zustände j gebildeten Summen $\sum_k f_{jk}$, die über alle nach den verschiedenen k-Zuständen möglichen Übergänge zu erstrecken sind.

[1]) Die zu dem P- und R-Zweig gehören; der Q-Zweig tritt bei einem $\Sigma \rightarrow \Sigma$-Übergang nicht auf.

Diese Vermutung konnte nach Abschluß der Dispersionsmessungen durch neue Absorptionsversuche mit Vakuumspektrographen bestätigt werden, die der eine von uns gemeinsam mit C. C. van Voorhis und J. Boyce ausgeführt und kurz veröffentlicht hat[1]).

Es zeigt sich hierbei, wie zum Teil schon von Lyman, Hopfield und Leifson beobachtet worden ist, daß das bei 1750 Å einsetzende kontinuierliche Absorptionsband des O_2 wesentlich intensiver ist als die Bandenlinien, daß der Absorptionskoeffizient relativ steil zu einem Maximum bei 1450 Å ansteigt und nahezu symmetrisch nach kürzeren Wellen abfällt. Bei 1300 Å wird der O_2 wieder durchlässig, und erst bei 1100 Å beginnt ein zweites Absorptionsgebiet, das noch bei 300 Å recht kräftig ist. Unsere Eigenfrequenz von 1468 Å fällt also mit dem Maximum der Absorption praktisch zusammen. Der einer stark verbreiterten Spektrallinie ähnliche Verlauf der Absorption mit einem ausgesprochenen Maximum läßt verstehen, daß die Dispersion in genügend großem Abstand gerade so beeinflußt wird, als ob eine einzige Absorptionslinie vorhanden wäre[2]). Der aus der Dispersion berechnete zugehörige f-Wert ist offenbar gleich der Summe bzw. dem Integral über die f-Werte der Teilbanden und entspricht dem zugehörigen Elektronensprung. Ist man nämlich so weit von den einzelnen Bandenlinien bzw. dem Kontinuum entfernt, daß man in der Dispersionsformel (1) die Nenner $\nu_i^2 - \nu^2$ der einzelnen Glieder einander gleichsetzen kann, so wird offenbar die Summe $\sum_i f_i$ (bzw. das Integral) gleich dem f_2-Wert, der zu der als allein wirksam angenommenen Eigenfrequenz bei λ_2 gehört. In der Tat ergeben die oben genannten quantitativen Absorptionsmessungen durch Integration über den Absorptionskoeffizienten einen f-Wert 0,193, der mit unserem f_2-Wert 0,20 praktisch identisch ist[3]).

Daß die Schumann-Runge-Banden geringe Intensität besitzen und daß das Maximum dieses $^3\Sigma \to {}^3\Sigma$-Überganges im Kontinuum jenseits der

---

[1]) R. Ladenburg, C. C. van Voorhis, u. J. Boyce, Phys. Rev. **40**, 1018, 1932.

[2]) Ein ähnliches Verhalten zeigt Ammoniakgas; S. Friberg hat bemerkt (ZS. f. Phys. **41**, 378, 1927), daß die aus seinen Dispersionsmessungen errechnete längerwellige Eigenfrequenz (1965 Å) mit dem Schwerpunkt des von G. Landsberg u. A. Predwoditeleff (ZS. f. Phys. **31**, 544, 1925) untersuchten Absorptionsgebietes (1940 Å) nahe zusammenfällt.

[3]) Dabei ist die halb klassische Beziehung

$$\int \alpha \, d\nu = \frac{\pi N f e^2}{m c} = f \cdot 7{,}12 \cdot 10^{17}$$

(vgl. R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 169, 1914; ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921) benutzt.

Konvergenzstelle der Banden liegt, folgt auch aus der wechselseitigen Lage der Potentialkurven für den unteren und oberen Zustand. Diese Kurven sind nach der Formel von Morse[1]) bereits von Stueckelberg[2]) berechnet worden. Wie diese Kurven zeigen, tritt bei der Anregung des O_2-Moleküls eine starke Auflockerung der Bindung ein. Das Minimum der Potentialkurve des unteren $^3\Sigma$-Zustandes liegt bei einem Kernabstand von 1,2 Å, das des oberen $^3\Sigma$-Zustandes bei etwa 1,6 Å. Infolgedessen haben nach dem Franck-Condon-Prinzip die vom schwingungslosen unteren Niveau ausgehenden Übergänge um so größere Wahrscheinlichkeit, je höher das obere Schwingungsniveau liegt, und das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit haben die Übergänge nach solchen Niveaus, deren Energie bereits oberhalb der Dissoziationsenergie liegt; diese Übergänge entsprechen also bereits dem Kontinuum. Eine genaue Bestimmung der Lage des Maximums ist nach den vorliegenden Rechnungen noch nicht möglich.

Über die physikalische Bedeutung der bei $\lambda_3 = 544$ Å gefundenen Eigenfrequenz ist nur zu sagen, daß sie vermutlich den Schwerpunkt einer ganzen Reihe von Bandensystemen darstellt; die dieser Eigenfrequenz entsprechende Quantenenergie reicht nicht nur zur Ionisation, sondern auch zur Anregung des ionisierten Moleküls aus, von dem bereits mehrere Zustände bekannt sind. (Vgl. die oben zitierte Arbeit von Stueckelberg.) Das Frequenzgebiet der zugehörigen Banden ist so weit von dem unserer Dispersionsmessungen entfernt, daß nur eine summarische Wirkung eintritt [3]).

Es liegt hier ganz entsprechend wie bei den älteren Dispersionsmessungen, die den Einfluß der beiden Absorptionsgebiete mit den Maxima bei 1460 und 544 Å nicht trennen konnten und durch eine einzige Eigenfrequenz ersetzten. Man sieht dies auch leicht aus der Dispersionsformel. Will man nämlich den gleichen Brechungsquotienten für eine bestimmte Frequenz ν statt durch eine Summe von Gliedern durch ein einziges Glied mit den Konstanten ν_0 und f_0 darstellen, so muß die Beziehung

$$\frac{n-1}{C} = \sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} = \frac{f_0}{\nu_0^2 - \nu^2}$$

[1]) P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

[2]) E. C. G. Stueckelberg, ebenda S. 65.

[3]) Daß der f_3-Wert (5,9) vielmals größer als der f_2-Wert (0,20) ist, läßt sich mit der aus den genannten Absorptionsversuchen folgenden Tatsache vereinen, daß der Absorptionskoeffizient α in diesem kurzwelligen Gebiet von gleicher Größenordnung wie im Gebiet der längerwelligen Bande λ_1 ist: der f-Wert entspricht nämlich dem Integral $\int \alpha \, d\nu$, so daß das Frequenzgebiet der Absorption nur entsprechend größer zu sein braucht, und zwar müßte es sich von 1100 Å bis etwa zu 160 Å erstrecken, was den Absorptionsversuchen nicht widerspricht.

bestehen. Wegen der zwei zur Verfügung stehenden Konstanten ν_0 und f_0 kann noch die zusätzliche Forderung erfüllt werden, daß auch die Ableitungen beider Funktionen an der Stelle ν übereinstimmen, d. h. daß

$$\frac{1}{C}\frac{dn}{d\nu} = \sum_i \frac{2 f_i \nu}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2} = \frac{2 f_0 \nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2}$$

ist.

Aus diesen zwei Gleichungen folgt

$$\nu_0^2 = \frac{\sum_i \frac{f_i \nu_i^2}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2}}{\sum_i \frac{f_i}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2}} \quad \text{und} \quad f_0 = \frac{\left(\sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2}\right)^2}{\sum_i \frac{f_i}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2}}.$$

Man erhält mithin nur dann für verschiedene ν-Werte die gleichen Werte von ν_0 und f_0, wenn die ν weit von den ν_i entfernt und gegen diese so klein sind, daß man ν^2 gegen ν_i^2 vernachlässigen kann. Dann wird

$$\nu_0^2 = \frac{\sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2}}{\sum_i \frac{f_i}{\nu_i^4}} \quad \text{und} \quad f_0 = \frac{\left(\sum \frac{f_i}{\nu_i^2}\right)^2}{\sum \frac{f_i}{\nu_i^4}}.$$

Setzt man hierin z. B. für ν_i die zwei zu $\lambda_2 = 1468$ und $\lambda_3 = 544$ gehörigen Werte ein und verwendet ferner die von uns gefundenen Zahlen $f_2 = 0{,}20$ und $f_3 = 5{,}93$, so erhält man die Werte $\lambda_0 = \nu_0^{-1} = 816{,}5$ Å, $f_0 = 3{,}29$, die in der Tat mit den oben angegebenen Zahlen von Koch (836,6 Å und 3,12) nahe übereinstimmen[1]). Umgekehrt müssen wir daher schließen, daß der von uns berechnete Wert $f_3 = 5{,}93$ einen Mittelwert, nicht etwa die Summe der zu dem kurzwelligen Absorptionsgebiet gehörigen f-Werte darstellt und nicht mit der Summe der wirksamen Elektronen zu identifizieren ist.

Wir möchten wiederum der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für weitgehende Unterstützung bei Beschaffung der verwendeten Apparaturen unseren aufrichtigen Dank aussprechen. Der benutzte Quarzspektrograph wurde uns in höchst anerkennenswerter Weise von dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik zur Verfügung gestellt.

[1]) Andererseits ist es eben deshalb nicht möglich, unsere Dispersionsmessungen durch eine einzige Eigenfrequenz darzustellen (vgl. S. 25/26), weil die untersuchten Frequenzen schon zu nahe an den wahren Eigenfrequenzen liegen.

Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide.

Von **M. Born** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1932.)

Es wird versucht, die ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide auf den Elementarprozeß: „Neutralisation eines Ionenpaares an einer inneren Oberfläche" zurückzuführen.

Die von Pohl und seinen Mitarbeitern[1]) ausgeführten Untersuchungen über Absorption und inneren Photoeffekt an Kristallen der Alkalihalogenide haben zu folgender Vorstellung von dem Mechanismus dieser Erscheinungen geführt:

Wird Licht vom Kristall absorbiert, so besteht der Primärprozeß in der Absorption ultravioletter Lichtquanten (in der Gegend von $\lambda = 200$ mμ), deren langwelligster der Prozeß „Gegenseitige Neutralisation benachbarter Ionen, z. B. $Na^+ + Cl^- + h\nu = Na + Cl$" entspricht. Bei diesem Elementarakt erfolgt keine merkliche Ladungsverschiebung, also kein photoelektrischer Verschiebungsstrom in Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Die dabei gebildeten neutralen Metallatome sind aber photoelektrisch wirksam; zugleich sind sie die *Farbzentren*, die die Verfärbung des Kristalls durch Licht verursachen. Bei ihrer Entstehung bildet sich eine langwelligere Absorptionsbande (Gegend $\lambda = 600$ mμ) aus; diese wird bei Beleuchtung mit entsprechendem Licht abgebaut, wobei die Elektronen „frei" werden und sich photoelektrisch nachweisen lassen.

Die folgende Überlegung hat zum Ziel, durch eine einfache theoretische Abschätzung der primären Absorptionsfrequenzen eine Aussage über die räumliche Verteilung der *Farbzentren* (Paare benachbarter neutraler Atome) zu machen und sie mit den *Störstellen* (inneren Oberflächen) im Gitter in Zusammenhang zu bringen.

Wir behaupten nämlich: Die Annahme, daß die primären Absorptionsfrequenzen auf der Neutralisation zweier im *Innern* des ungestörten Gitters gelegener Nachbarionen beruhen, führt auf einen quantitativen Widerspruch mit gesicherten Resultaten der Theorie. Dieser wird aber sofort behoben, wenn man annimmt, daß die Neutralisation ein Ionenpaar an einer *inneren Oberfläche* betrifft.

---

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928; **59**, 145, 1930; **59**, 812, 1930; **64**, 606, 1930 u. a. m.

Pohl und Hilsch geben in ihrer Arbeit[1]) an, daß sich ihre Primärfrequenzen durch folgende Formel recht gut darstellen lassen:

$$h\nu = \Phi + E - J. \tag{1}$$

Dabei bedeutet Φ den elektrostatischen Anteil der Gitterenergie pro Ionenpaar (Molekül):

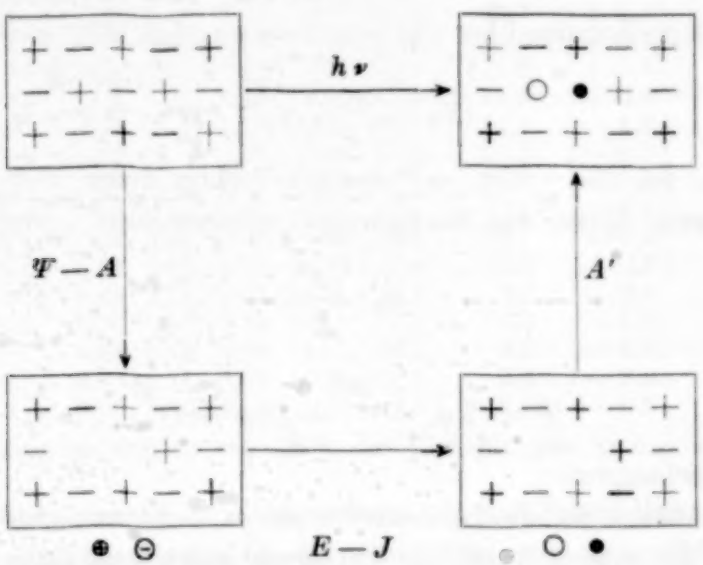
$$\Phi = \alpha \frac{e^2}{r}, \quad \alpha = 1{,}748\ldots; \tag{2}$$

r ist der Abstand zweier Nachbarionen im Gitter. Die beiden Autoren bemerken aber hierzu, daß nach Wolf und Herzfeld[2]) dieser Ansatz einer theoretischen Kritik nicht standhalte, daß vielmehr Φ durch

$$\Psi = (2\alpha - 1)\frac{e^2}{r}, \quad 2\alpha - 1 = 2{,}495\ldots \tag{3}$$

zu ersetzen sei; dabei geht aber die numerische Übereinstimmung völlig verloren.

Wir wollen zunächst die theoretische Überlegung von Wolf und Herzfeld wiedergeben, aber mit einer kleinen Abänderung, durch die man zu einer Abschätzung der Genauigkeit der Formel gelangt. Statt nämlich, wie Wolf und Herzfeld, das *Elektron* auf seinem Wege vom Anion zum Kation energetisch zu verfolgen, wollen wir die ganzen Ionen in Bewegung setzen, gemäß folgendem Kreisprozeß:



[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1928; Fußnote *** auf S. 815.

[2]) K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld, Handb. d. Phys. XX, S. 632.

Anstatt der direkten Neutralisation des Nachbarionenpaars durch das Lichtquant $h\nu$ reißen wir erst die beiden Ionen aus dem Gitterverband und bringen sie getrennt ins Unendliche; dabei haben wir außer der elektrischen Energie Ψ noch gewisse nicht Coulombsche Energien $-A$ aufzuwenden. Sodann neutralisieren wir die isolierten Ionen $(E-J)$ und bauen schließlich die neutralen Atome in das Loch ein, das im Gitter frei ist (Arbeit A'). Daher ist

$$h\nu = \Psi - A + E - J + A' = \Psi + E - J + L, \tag{4}$$

wo

$$L = A' - A, \tag{5}$$

kurz „Lochenergie" genannt werden möge. Die Formel (1) mit Ψ statt Φ kommt nun heraus, wenn man L vernachlässigt; die Berechtigung hierzu werden wir nachher diskutieren. Zunächst zeigen wir, daß für Ψ der Ausdruck (3) gilt.

Die Arbeit, die beim Herausreißen eines Ions aus dem unverletzten Gitter gegen die elektrostatischen Kräfte aufzuwenden ist, beträgt

$$\varphi_0 = \sum_k{}' \frac{e^2}{r_k}. \tag{6}$$

Der elektrostatische Anteil der Gitterenergie pro Ion ist

$$\tfrac{1}{2}\Phi = \frac{1}{N}\sum_{(k\,l)}\frac{e^2}{r_{kl}} = \tfrac{1}{2}\sum_k \frac{e^2}{r_k} = \tfrac{1}{2}\varphi_0,$$

wo in der Doppelsumme über alle Ionenpaare zu summieren ist; daher wird

$$\varphi_0 = \Phi = \frac{\alpha e^2}{r}. \tag{7}$$

Andererseits ist die Arbeit, um aus dem schon durch Entfernung eines Ions verletzten Gitter das Nachbarion herauszureißen, offenbar

$$\varphi_0 - \frac{e^2}{r}.$$

Also ist

$$\Psi = 2\varphi_0 - \frac{e^2}{r} = (2\alpha - 1)\frac{e^2}{r},$$

wie in (3) behauptet.

Nun schätzen wir die Lochenergie ab. Das ist mit großer Sicherheit auf Grund der neuen, durch die Erfahrung stark gestützten Ansätze für die nicht-Coulombschen Gitterkräfte möglich[1]). Mayer und Helmholz

[1]) M. Born u. J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, 1932; J. E. Mayer u. L. Helmholz, ebenda **75**, 19, 1932.

geben in ihrer Tabelle 3 die drei Anteile der Gitterenergie getrennt: den elektrostatischen $\alpha e^2/r$, den van der Waalsschen C/r^6 und den Abstoßungsanteil $-B(r)$.

Diese Übersicht zeigt, daß die nicht-Coulombschen Energien zusammen, $A = C/r^6 - B(r)$, höchstens 20% der elektrostatischen Energie ausmachen. Weiter ist zu bedenken, daß die zur Ausfüllung des Lochs im Gitter durch neutrale Atome nötige Energie A' aus ebensolchen Anteilen bestehen muß, $A' = C'/r^6 - B'(r)$. Dabei werden die absoluten Werte von C und C', B und B' nicht sehr verschieden sein, weil zwar bei der Umlagerung des Elektrons der Radius und die Polarisierbarkeit jedes Partners sich ändert, aber so, daß immer die des einen zunimmt, während die des anderen abnimmt. Man kann diese Änderungen zwar nur roh abschätzen, aber wohl mit voller Sicherheit schließen, daß die Lochenergie $L = A + A'$ höchstens 5% der elektrostatischen Energie betragen kann.

Andererseits kann man unter der Annahme, daß die Gleichung (4) richtig ist, die Lochenergie L aus den beobachteten Frequenzen berechnen. Die Tabelle 1 zeigt das Ergebnis, wobei einmal mit der theoretisch richtigen Größe Ψ, sodann mit der Gitterenergie Φ [wie in (1)] gerechnet ist.

Tabelle 1.

Substanz	$\lambda_{beob.}$	$h\nu$	E	J	Φ	Ψ	$h\nu_\Phi = \Phi + E - J$	L_Φ	$h\nu_\Psi = \Psi + E - J$	L_Ψ
NaF	115	17,05	6,59	8,14	17,22	24,6	15,7	+ 1,4	23,1	− 6,0
NaCl	155	12,68	5,96	8,14	14,18	20,2	12,0	+ 0,7	18,0	− 5,3
KCl	162,5	12,05	5,96	6,88	12,71	18,2	11,8	+ 0,3	17,3	− 5,2
RbCl	167	11,76	5,96	6,63	12,20	17,4	11,5	+ 0,2	16,7	− 5,0
CsCl	163	12,04	5,96	6,18	11,28	16,1	11,1	+ 1,0	15,9	− 3,8
LiBr	185	10,62	5,63	8,56	14,42	20,6	11,5	− 0,9	17,7	− 7,1
NaBr	190	10,33	5,63	8,14	13,39	19,1	10,9	− 0,6	16,6	− 6,3
KBr	187,5	10,46	5,63	6,88	12,11	17,3	10,9	− 0,2	16,1	− 5,6
RbBr	192	10,22	5,63	6,63	11,60	16,6	10,6	− 0,4	15,6	− 5,4
CsBr	186,5	10,52	5,63	6,18	10,81	15,4	10,3	+ 0,3	14,9	− 4,3
LiJ	221	8,89	5,13	8,56	13,1	18,7	9,7	− 0,8	15,3	− 6,4
NaJ	229,5	8,56	5,13	8,14	12,35	17,6	9,3	− 0,8	14,6	− 6,0
KJ	219	8,96	5,13	6,88	11,30	16,1	9,6	− 0,6	14,4	− 5,4
RbJ	222,5	8,73	5,13	6,63	10,86	15,5	9,4	− 0,6	14,0	− 5,3
CsJ	219	8,96	5,13	6,18	10,19	14,5	9,1	− 0,2	13,5	− 4,5

Die Energien sind in erg $\cdot 10^{12}$, die Wellenlängen in mμ angegeben.

Die Tabelle enthält nichts anderes als die Feststellung von Hilsch und Pohl, daß die Formel (1) die Beobachtungen erstaunlich gut wiedergibt (denn L_Ψ wird klein), während die entsprechende Formel mit Ψ statt Φ sehr schlecht stimmt (L_Ψ wird groß). Wir glauben nur darin über dies Ergebnis herausgehen zu können, daß wir die Begründung der Formel

durch unseren Kreisprozeß und die Abschätzung von L ($< 5\%$ von Φ) für zwingend halten; daher können wir schließen: Da sich L_ψ zu mehr als 30% von Φ herausstellt, kann die Erklärung des Absorptionsprozesses durch die Annahme der Neutralisation zweier Nachbarionen im Kristallinnern nicht richtig sein.

Andererseits zeigt die Tabelle so kleine Werte von L_φ, daß man unmöglich dabei an einen Zufall glauben kann. Daher müssen wir die Frage aufstellen: Gibt es einen Elementarprozeß, bei dem die Gleichung (1) mit der elektrostatischen Energie Φ (bei Vernachlässigung von L_φ) herauskommt?

Die Antwort hierauf läßt sich auf Grund einer Untersuchung von Kossel[1]) über die Theorie des Kristallwachstums geben. Kossel macht darauf aufmerksam, daß die Ablösung von Ionen von der Oberfläche eines Kristalls ganz verschiedene Arbeitsbeträge erfordert, je nach der Lage des Ions in oder auf einer Netzebene, in einer Kante und dergleichen. Unter allen diesen Lagen ist aber eine besondere, die in nebenstehender Figur dargestellt ist: die einspringende Ecke gebildet durch Halbgitter plus Halbnetz plus Halbkette; sie ist durch zwei Eigenschaften ausgezeichnet: Erstens ist die Abtrennung des Ions ein wiederholbarer Prozeß, d. h. nach der Abtrennung bleibt die Oberflächenkonfiguration erhalten, so daß die des nächsten Ions die gleiche Arbeit erfordert; zweitens ist diese Abtrennungsarbeit durch Extremaleigenschaften gekennzeichnet: sie ist kleiner als die Arbeit, die zum Herausreißen eines Ions aus jeder anderen Stelle des Innern oder der Oberfläche des gezeichneten Blocks erforderlich ist, und größer als die Arbeit, die zum Abreißen eines außen an den gezeichneten Block angelagerten Ions nötig ist. Endlich ist, wie die Figur ohne weiteres zeigt, diese Ablösearbeit genau gleich der Hälfte der Arbeit, die zum Herausholen eines Ions aus dem Innern des Gitters aufgewandt werden muß, also gleich $\frac{1}{2}\varphi_0$. Für zwei benachbarte Oberflächenionen erhält man also wegen der Wiederholbarkeit des Schrittes die Arbeit $\varphi_0 = \Phi$. Nun muß wegen der geschilderten Energieverhältnisse die einspringende Ecke der Figur die bei weitem häufigste Oberflächenkonfiguration sein. So kommen wir zu dem Schluß, daß die Pohl-Hilschschen Absorptionsfrequenzen vermutlich auf der Neutralisation eines Ionenpaares an einer inneren Oberfläche (d. h. der Grenzfläche eines submikroskopischen Spaltes) beruhen.

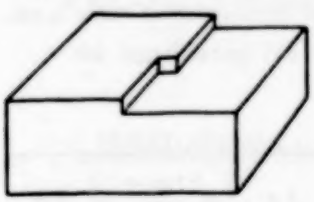


Fig. 1.

[1]) W. Kossel, Gött. Nachr. 29. Juli 1927, S. 133; s. auch Die Naturwissensch. **18**, 901, 1930.

Die Behauptung, daß es im Kristallinnern außer den normal gebundenen Ionen noch andere mit viel geringerer Bindungsfestigkeit (Lockerstellen) gibt, findet sich vielfach in der Literatur, besonders in den Arbeiten von Smekal und seinen Mitarbeitern. Auch wird von diesen Forschern aus der „Strukturempfindlichkeit" der ultravioletten Absorption auf ihren Zusammenhang mit den „Störstellen" geschlossen[1]). Das hier vorgebrachte quantitative Argument würde diese Überlegungen stützen, wenn es einwandfrei wäre.

Aber auch unsere Überlegungen stoßen auf eine große Schwierigkeit, die ich vorläufig nur durch eine qualitative Betrachtung einigermaßen beheben kann. Es handelt sich um die Stärke der Absorptionsstreifen.

Nach den Angaben von Pohl und Hilsch ist die Absorption in den ultravioletten Streifen so groß, daß man zu ihrer Erklärung annehmen muß, fast jedes (vielleicht jedes zwanzigste) Ion trage einen Resonator der Stärke 1. Das scheint mit unserer Annahme, daß die Absorptionsstellen nur an inneren Oberflächen liegen, unvereinbar zu sein.

Der Gedanke, wie man diesem Einwand begegnen kann, ist folgender:

Vermutlich sind die linearen Ausdehnungen der störungsfreien idealen Kristallblöcke klein gegen die Wellenlänge des Lichtes. Ein solcher Block funktioniert daher wie ein riesiges Molekül. Angenommen, es werde irgendwie im Innern des Blocks ein Ionenpaar neutralisiert, so bleibt das neutrale Paar nicht an seiner Stelle, sondern rutscht gewissermaßen durch Elektronenaustausch an den Rand ab, wobei Energie gewonnen wird. Der Endzustand bei Absorption ist immer ein neutrales Ionenpaar an der Oberfläche, wobei aber jedes Ionenpaar im Innern für den Elementarakt zur Verfügung steht. Nach dem Thomas-Kuhnschen f-Summensatz ist die Summe der Linienstärken gleich der Anzahl der bei dem Quantensprung beteiligten Elektronen, auch dann, wenn der Endzustand sich vom Anfangszustand wesentlich durch Verlagerung nur eines Elektrons unterscheidet. So scheint es durchaus möglich, daß die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Blocks der Anzahl seiner Ionenpaare (sprungfähigen Elektronen) proportional ist, obwohl der Anfangs- und Endzustand sich durch Verlagerung eines Elektrons an der Oberfläche unterscheiden. Natürlich soll diese Überlegung keine strenge Theorie sein, sondern müßte durch Rechnung an einem vereinfachten Modell gestützt werden.

Andererseits sprechen verschiedene Beobachtungen der Pohlschen und der Smekalschen Schule für die hier vorgeschlagene Auffassung.

[1]) Siehe etwa A. S. Smekal, Ber. über d. VIII. Intern. Kongr. f. Photogr., S. 34. Dresden 1931.

Vor allem ist bekannt, daß mit wachsender Lichtstärke eine Sättigungserscheinung beim inneren Photoeffekt eintritt, und zwar um so eher, je fehlerfreier der Kristall ist. Das versteht man auf Grund unserer Auffassung: Die inneren Oberflächen bedecken sich bald mit neutralen Atomen, und zwar um so schneller, je kleiner die Anzahl der „Störstellen" ist[1]). Auch scheint es keine Schwierigkeiten zu bieten, die Erscheinungen zu erklären, die beim Einbringen von Überschußelektronen in den Kristall durch aufgedampfte Metallschichten entstehen; vermutlich dienen auch diese zur Neutralisation von Ionen an den Blockoberflächen.

---

[1]) Siehe hierzu etwa H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Über die Absorptionsspektren des hochkomprimierten Sauerstoffs und die Existenz von O_4-Molekülen.

I. Die ultravioletten Banden zwischen 2900 und 2300 Å.

Von **W. Finkelnburg** in Karlsruhe und **W. Steiner** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1932.)

Es wird eine Apparatur zur Untersuchung von Absorptionsspektren bei Drucken bis zu 1000 Atm. beschrieben und das Absorptionsspektrum des komprimierten Sauerstoffs in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Im Ultraviolett zwischen 2900 und 2300 Å wird ein Zug diffuser Triplettbanden mit anschließendem Kontinuum beobachtet, der in Sauerstoff von niederem Druck nicht auftritt. Die Absorption dieser Banden steigt quadratisch mit dem Druck an, es handelt sich um Absorption von O_4-Molekülen bzw. von im Stoß befindlichen Paaren von O_2-Molekülen. Ursprung und Deutung des Bandensystems, dessen Konvergenzstelle mit der des O_2-Grundzustandes zusammenfällt, werden im Zusammenhang mit der Frage der Existenz von O_4 diskutiert. Weitere Banden im Sichtbaren und nahen Ultraviolett sollen in einer folgenden Arbeit behandelt werden.

1. Einleitung. Die spektroskopische Forschung hat sich bisher vorwiegend mit der Untersuchung der *ungestörten* Moleküle, also mit der Materie in sehr verdünntem Zustand, beschäftigt, um daraus den Bau des einzelnen Moleküls abzuleiten, eine Aufgabe, die für die zweiatomigen Moleküle im wesentlichen gelöst ist.

Geht man nun zu immer dichterer Packung der Materie über, also vom verdünnten Gaszustand einer Substanz über den komprimierten Gaszustand zur Flüssigkeit und zum festen Körper, so müssen die *gegenseitigen Wechselwirkungskräfte* der Moleküle sich in steigendem Maße bemerkbar machen, die ursprünglichen Absorptionsspektra der verdünnten Gase also abgeändert erscheinen. Man kann dann versuchen, aus diesen Veränderungen auf die verschiedenen Wechselwirkungen zu schließen. Wenn auch die Quantenmechanik für derartige Wechselwirkungen theoretische Gesichtspunkte beigebracht hat, so liegen doch eingehende Theorien nicht vor, vor allem wohl wegen der Dürftigkeit des bisher unter systematischen Gesichtspunkten bearbeiteten experimentellen Materials. Wir beabsichtigen daher, zu Studien derartiger Wechselwirkungen die Absorptionsspektra einiger möglichst einfacher Moleküle über einen möglichst weiten Druckbereich im Gaszustand und ergänzend in den beiden anderen Aggregatzuständen zu untersuchen.

Im Gaszustand gewinnt man eine Reihe interessanter Aufschlüsse, wenn man den Gang der Absorption in den verschiedenen Spektren des Gases in seiner Abhängigkeit vom Gasdruck mißt. Es sind nämlich zwei Grenzfälle möglich, wie sich die vergrößerte Dichte der Materie in den Spektren geltend macht, und diese können durch Untersuchung der Druckabhängigkeit unterschieden werden.

Erstens gibt es Absorptionsspektren, deren Absorption *linear* von der Dichte abhängt. So kommen z. B. Energieübergänge, die auch im ungestörten Molekül bereits vorhanden sind, dort aber nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzen, erst bei genügender Dichte zur Beobachtung, falls man nicht sehr große Absorptionswege benutzt, was meist für das Experiment unbequem ist. Der Träger des Absorptionsspektrums ist hier das *einzelne* Molekül.

Zweitens hat man das Auftreten von Absorptionsspektren zu erwarten, die bei ungestörten Molekülen (verdünntes Gas) überhaupt nicht vorhanden sind, die also erst durch die Wechselwirkungskräfte verursacht werden. Die Absorption dieser Spektren hängt *quadratisch* von der Dichte ab, weil die Absorption nur während der Wechselwirkung zweier Moleküle vorhanden ist, sei es, daß diese im Stoßakt ein besonderes absorbierendes „Stoßpaar" bilden[1]) oder sogar eine neue chemische Verbindung. Welcher dieser beiden Fälle vorliegt, ist in gewissem Umfang von der Definition der chemischen Verbindung abhängig, wie weiter unten klar werden wird. Der Träger des Absorptionsspektrums ist aber in beiden Fällen nicht das einzelne Molekül, sondern im Verband von je *zwei* Molekülen.

Schließlich können die zuerst genannten Spektren durch die gegenseitige Einwirkung der Moleküle bei hohem Druck so verändert sein, daß sie von den entsprechenden ungestörten Spektren weitgehend verschieden erscheinen und oft schwer zu identifizieren sind. Hier hat man eine Druckabhängigkeit zu erwarten, die zwischen der der beiden Grenzfälle liegt. Die Zahl der Träger nimmt zwar linear mit dem Druck zu, die Störung des Spektrums aber quadratisch, so daß eine Überlagerung von linearer und quadratischer Druckabhängigkeit resultiert.

Verfolgt man also im Gaszustand die Absorption der verschiedenen Spektren quantitativ über einen genügend weiten Druckbereich, so gestatten diese Messungen auf einfache Weise, die beobachteten Spektren nach den genannten physikalisch wesentlichen Gesichtspunkten zu unterscheiden.

---

[1]) Auf derartige Möglichkeiten hat auch schon K. Ångström, Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik **4**, Nr. 30, 1908 hingewiesen.

Für derartige Untersuchungen besonders geeignet sind natürlich zweiatomige Moleküle, weil ihr Aufbau gut bekannt ist, und von diesen scheinen uns die *paramagnetischen* Gase O_2 und NO vor allem brauchbar und von Interesse zu sein. Einmal nämlich läßt sich bei ihnen neben den Absorptionsspektren auch der Gang des Paramagnetismus in Abhängigkeit von der Dichte der Materie verfolgen, und wir erhalten damit einen zweiten Einblick in den Wechselwirkungsmechanismus, dessen Ergebnisse sich mit dem spektroskopischen Befund ergänzen müssen. Ferner aber stehen die dort auftretenden Fragen auch im Zusammenhang mit den modernen Valenztheorien. O_2 verdankt seinen Paramagnetismus zwei parallel gerichteten Spinmagneten, sein Grundzustand ist ein $^3\Sigma$-Term. Nach der ursprünglichen Heitler-Londonschen Valenztheorie besäße O_2 zwei freie Valenzen und wäre also ein ungesättigtes Radikal, dessen Absättigung mit sich selbst, also die Bildung von O_4-Molekülen, wenigstens prinzipiell möglich wäre.

Vermutungen über derartige Zusammenhänge sind bereits in der Literatur vorhanden. Schon vor der Entdeckung der Valenztheorien wurde von G. N. Lewis[1]) die Existenz von O_4-Molekülen im flüssigen Sauerstoff angenommen, um die Messungen von Kamerlingh Onnes[2]) über die Absättigung des Paramagnetismus von flüssigem Sauerstoff mit zunehmender Dichte zu erklären. Später hat Wulf[3]) ein zwischen 2900 und 2300 Å liegendes, nur im komprimierten und verflüssigten Sauerstoff auftretendes Absorptionsspektrum dem O_4 zugeschrieben und einen Hinweis auf die quadratische Druckabhängigkeit der Absorption einer Arbeit von Warburg[4]) entnommen, der die Extinktionskoeffizienten von Sauerstoff bei 2530 und 2090 Å und zwischen 100 und 400 Atm. anläßlich seiner Untersuchungen über die photochemische Ozonbildung gemessen hatte. Ein eingehendes Studium der Absorption des flüssigen Sauerstoffs ist kürzlich von McLennan[5]) und Mitarbeitern, allerdings bei außerordentlich geringer Dispersion, durchgeführt worden. Auf die dort angegebenen Deutungsversuche der Spektren soll später eingegangen werden.

Unser Ziel ist es, die Druckabhängigkeit der Absorption aller zwischen 8000 und 2000 Å beobachteten Spektren im komprimierten Sauerstoff

---

[1]) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2027, 1924.

[2]) H. Kamerlingh Onnes u. E. Oosterhuis, Leid. Comm. 134d.

[3]) O. R. Wulf, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 609, 614, 1928.

[4]) E. Warburg, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1914, S. 872; 1915, S. 230.

[5]) J. C. McLennan, H. D. Smith, M. A. u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III, **24**, 65, 1930, dort auch ältere Literatur.

zwischen 40 und 600 Atm. zu bestimmen und daraus zur Deutung der auftretenden Erscheinungen zu gelangen. In der vorliegenden Arbeit berichten wir eingehender zunächst über das einem hypothetischen O_4-Molekül zugeschriebene Spektrum zwischen 2900 und 2300 Å.

2. Die Druckapparatur. Die zur Untersuchung verwandte Druckapparatur zeigt Fig. 1. Sie besteht aus dem Absorptionsrohr (R) aus Stahl mit Quarzfenstern, das durch drei verschraubte Druckleitungen mit dem Hochdruckmanometer (M), einem Hochdruck-Stahlventil (V) und dem ebenfalls aus Stahl bestehenden Kondensgefäß (K) verbunden ist.

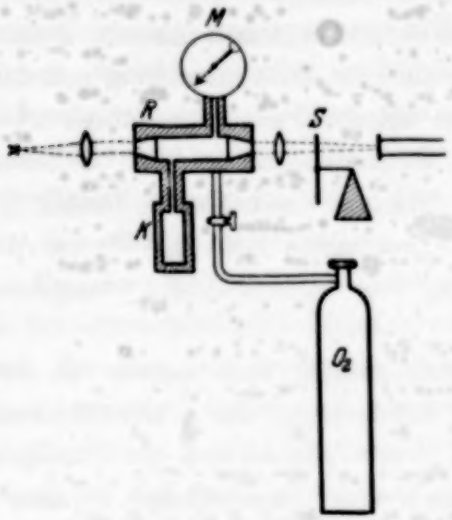


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung.

Die zur Untersuchung erforderlichen Drucke bis zu 620 Atm. erzeugten wir, indem wir Bombensauerstoff in dem mit flüssiger Luft gekühlten Kondensgefäß kondensierten und nach Schließen des zwischen Bombe und Röhre sitzenden Hochdruckventils expandieren ließen. Die ganze Apparatur wurde zusammen mit dem Mechaniker P. Ringer konstruiert und von diesem in der Werkstatt des Berliner Instituts gebaut; sie hat sich in allen Teilen hervorragend bewährt.

Fig. 2a zeigt im Schnitt das Absorptionsrohr, bei dessen Bau Erfahrungen mit einem früher konstruierten Druckrohr[1]) mit verwertet wurden. Das Rohr R ist ebenso wie die Überwurfmuttern M aus „Böhlerstahl extra zäh hart" gedreht; seine ganze Länge beträgt 260 mm, die lichte Weite 20 mm, die Wandstärke ebenfalls 20 mm, die ausnutzbare Länge (Abstand der Innenflächen der Fenster) 210 mm. Durch die Überwurfmuttern werden die ebenfalls aus Stahl gedrehten Fensterfassungen F mit ihrer konischen Fläche gegen die Kreiskante des Hauptrohres gepreßt und dadurch das Innere des Rohres nach außen abgedichtet. Schwierigkeiten hat diese Dichtung nie gemacht. Als Fenster wurden die schon früher von dem einen von uns[1]) erprobten Quarzkonusse verwandt, die wiederum von der Firma Halle-Steglitz geliefert und eingeschliffen wurden. Da wir einen organischen Kitt bei dem hohen Sauerstoffdruck nicht verwenden wollten, benutzten wir als Dichtungsmittel zwischen Quarz und Stahl-

[1]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. 70, 375, 1931.

fassung mit bestem Erfolg Weichlot (sogenanntes Woodmetall), das in flüssigem Zustand unter einseitigem Unterdruck in die etwa vorhandenen Undichtigkeiten gesaugt wurde.

Die Verbindungsleitungen bestehen aus Kupferrohr und sind in der aus Fig. 2a ersichtlichen Weise unter Verwendung von Bleidichtungsringen mit den Stahlteilen der Apparatur verschraubt und an den großen Temperaturunterschieden ausgesetzten Stellen, z. B. am Kondensgefäß, auch noch verlötet.

Das Hochdruckventil besteht ebenfalls ganz aus Stahl; Spitze und Konus sind ineinander eingeschliffen; beim Öffnen und Schließen wird die Spitze nur gehoben und gesenkt, nicht gedreht.

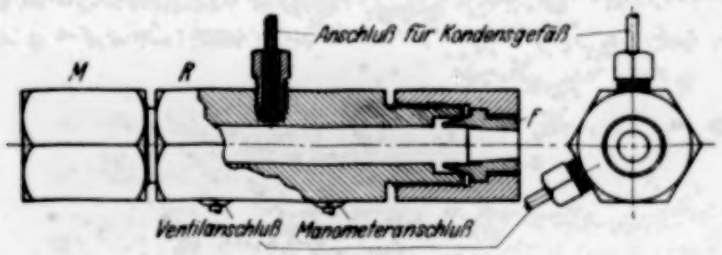


Fig. 2a. Hochdruckzelle.

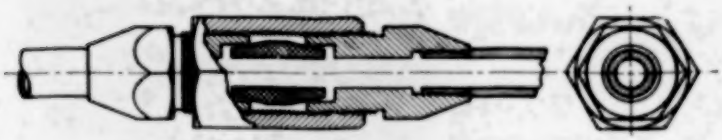


Fig. 2b. Verbindungsstück.

Das Kondensgefäß ist wie das Absorptionsrohr aus Böhler-Sechskantstahl von 60 mm Durchmesser gebohrt; seine Länge ist 250 mm, seine lichte Weite 20 mm.

Für Versuche mit geringeren Drucken (bis 200 Atm), aber größerem Absorptionsweg wurden aus Messingrohr von 15 mm lichter Weite und 5 mm Wandstärke zwei Rohre von 50 und eins von 100 cm Länge gedreht. Diese Rohre konnten durch Verbindungsstücke nach Fig. 2b (Dichtung wieder Konus-Kante; bei *A* sind Rohr und Verbindungsstutzen verlötet) miteinander verbunden werden. Als Verschlüsse dienen die gleichen Überwurfmuttern und Fenster wie beim Hochdruckrohr.

Mit dieser Apparatur konnte der Absorptionsweg also zwischen 21 und 260 cm (lange Rohre + Verbindungsstücke) variiert werden.

3. Lichtquellen und Spektralapparate. Als Lichtquelle diente für das sichtbare und ultrarote Spektralgebiet eine hochbelastbare Wolfram-

Wendellampe, für das Ultraviolett eine wassergekühlte Wasserstoffröhre nach Bay und Steiner[1]).

Zu den Aufnahmen standen zur Verfügung ein 2 m-Konkavgitter in Paschenscher Aufstellung, ferner für das sichtbare Gebiet der große Steinheil G. H.-Dreiprismenspektrograph, für das Ultraviolett ein mittlerer Steinheil-Quarzspektrograph.

Gearbeitet wurde mit Agfaplatten, und zwar mit Extrarapid im Violett und Ultraviolett, im Sichtbaren mit der Phototechnischen B und im nahen Ultrarot mit der „Infrarot 810". Unterhalb 2400 Å wurden gelegentlich auch Schumannplatten verwandt.

4. Die Absorptionsspektren des komprimierten Sauerstoffs. Der komprimierte Sauerstoff besitzt ebenso wie der flüssige eine schön blaue Farbe, und entsprechend zeigt auch das Spektrum bei hohen Drucken die von Aufnahmen, allerdings sehr kleiner Dispersion, her bekannten Einzelheiten des Spektrums von flüssigem Sauerstoff.

Gefunden wurden vier völlig verschiedene und deutlich nicht zusammengehörige Spektren, und zwar

1. die 0, 0-Bande der atmosphärischen Sauerstoffbanden bei 7600 Å, die auch sonst bei langen Lichtwegen in Sauerstoff beobachtet wird. Gitteraufnahmen zeigen, daß die bei Drucken bis zu etwa 100 Atm. noch bemerkbare Rotationsfeinstruktur bei weiter steigendem Druck verschwindet, die Bande also kontinuierlich wird.

Die Rotationsfeinstruktur scheint ziemlich genau dann zu verschwinden, wenn die Rotationsfrequenz des Moleküls gleich der mittleren Stoßzahl wird, die es pro Sekunde durch Nachbarmoleküle erleidet. Diese Vermutung soll durch weitere Versuche geprüft werden.

2. Eine Anzahl stärkerer und schwächerer, völlig kontinuierlicher Banden im Sichtbaren zwischen 6800 und 4300 Å, deren intensivste bei 6800, 6300 und 5800 Å für die blaue Farbe des komprimierten wie auch des flüssigen Sauerstoffs verantwortlich sind.

Die langwelligeren dieser auch im flüssigen Sauerstoff auftretenden Banden sind dort von den älteren, mit ganz kleiner Dispersion arbeitenden Forschern für die 1, 0-, 2, 0- und 3, 0-Banden der atmosphärischen Sauerstoffbanden gehalten worden. Unsere Aufnahmen mit großer Dispersion zeigen, daß auch nicht die geringste Ähnlichkeit mit der 0, 0-Bande des genannten O_2-Systems besteht.

[1]) Z. Bay u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **59**, 48, 1929.

3. Vier schmalere kontinuierliche Banden zwischen 3800 und 3300 Å, die deutlich zusammengehören. Die zweite (von langen Wellen her gerechnet) ist die intensivste, die kurzwelligste die schwächste dieser Banden.

4. Ein ausgedehntes Bandensystem zwischen 2900 und 2400 Å mit anschließender kontinuierlicher Absorption, die wie die unter 2. genannten Banden sehr stark absorbieren (s. Fig. 3). Das Spektrum ist deutlich in einzelne Banden aufgelöst, doch zeigten Gitteraufnahmen mit großer Dispersion bei etwa 100 Atm., daß die Einzelbanden völlig verwaschen sind und keine Spur von Rotationsfeinstruktur zeigen.

5. Das ultraviolette Bandensystem. Fig. 3 zeigt die Entwicklung des ultravioletten Bandensystems in Absorption bei verschiedenen Drucken,

Fig. 3. Ultraviolettes Absorptionsspektrum.

Fig. 4 die Photometerkurve der Banden. Man sieht, daß das System aus einem Zug intensiver Banden besteht, deren jede von zwei Nebenbanden begleitet ist. An den Bandenzug schließt sich nach kurzen Wellen zu ein Kontinuum an, das außerordentlich stark absorbiert und jedenfalls bis zu der für uns erreichbaren Grenze (2000 Å) reicht. In flüssigem Sauerstoff sind die Banden ebenfalls vorhanden, und zwar absorbieren sie relativ viel stärker, als proportional der vergrößerten Dichte entspricht. Dieser Befund paßt gut zu der gleich zu besprechenden Druckabhängigkeit der Banden. Selbst bei nur einigen Millimetern Schichtdicke der Flüssigkeit sind nur die langwelligsten Banden zu beobachten, der ganze kurzwellige Teil ist total absorbiert.

Bei dem Gase unter den verwendeten Drucken sowie in der Flüssigkeit zeigen die Banden, wie schon erwähnt, keine Rotationsfeinstruktur, was jedenfalls durch Druckverbreiterung zu erklären ist.

In diesem Zusammenhang müssen Versuche von Herzberg[1]) besprochen werden, die er nach der ersten Mitteilung[2]) unserer Ergebnisse angestellt hat. Herzberg untersuchte die Absorption von Sauerstoff bei 1 Atm. und 25 m Absorptionsweg und fand dabei ein schwaches System rotabschattierter Banden zwischen 2600 und 2400 Å. Die Banden zeigen Rotationsfeinstruktur, und nur je einen Zweig, der als Q-Zweig gedeutet wird. Unter dieser Annahme ergibt sich der Kernabstand im angeregten Zustand zu 1,58 Å gegenüber 1,21 im Grundzustand des O_2, wir haben also eine große Kernabstandsänderung, wie auch wir sie für unser System aus der Intensitätsverteilung erschließen (s. Abschnitt 7). Herzberg findet sieben Banden, deren nur ungenau gemessene langwelligste bei 2595 Å liegt; die Wellenlängen der extrapolierten Nullinien seiner Banden stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Hauptmaxima unserer Banden (s. Abschnitt 6) überein. Für die Konvergenzstelle findet Herzberg den gleichen Wert wie wir. Auf die Frage der Identität seines Systems mit dem unseren kommen wir bei der Besprechung der Deutung des Spektrums noch zurück.

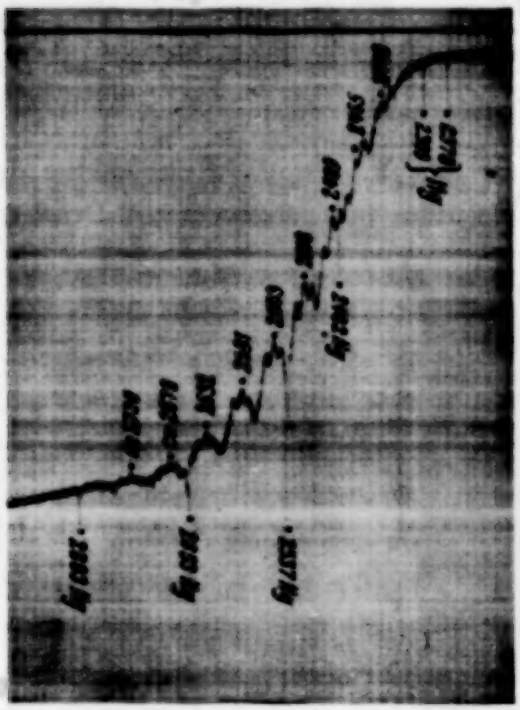


Fig. 4. Photometerkurve des ultravioletten Bandensystems bei 60 Atm. Druck mit Hg-Vergleichsspektrum. (Wellenlängen in Å.)

6. Wellenlängenmessungen. Die Wellenlängen der Banden wurden mit der Meßmaschine auf der Platte selbst und bei den diffusen Banden zur Kontrolle auch auf den Photometerplatten im Anschluß an Hg-Linien gemessen.

---

[1]) G. Herzberg, Die Naturwissensch. **19**, 577, 1932.
[2]) W. Finkelnburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 5, 1932.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für unser ultraviolettes Bandensystem. Die Spalten 1 bis 8 bringen die auf den einzelnen Platten gemessenen Wellenlängen; unter der Plattennummer ist der Sauerstoffdruck angegeben, bei dem die Platte aufgenommen wurde. Die jeweils zusammengefaßten drei Wellenlängen sind die der drei Maxima jeder Bande. Bei der langwelligsten Bande ließen sich diese drei Maxima nicht mehr messen, lediglich das Absorptionsgebiet der ganzen Bande konnte angegeben werden. Der Vergleich der verschiedenen Meßreihen gibt einen Überblick über die Meßgenauigkeit, die sich wegen der Verwaschenheit (Druckverbreiterung) der Banden nicht steigern ließ. Ein Vergleich der Meßreihen zeigt ferner,

Tabelle 1. Wellenlängen.

Platte Nr.:	11	10a	10b	10c	10d	10e	10f	10g	Mittelwert	
Druck:	60 Atm.	60 Atm.	90 Atm.	130 Atm.	170 Atm.	275 Atm.	360 Atm.	600 Atm.	λ in Å	ν in cm^{-1}
Wellenlängen in Å	2439	2440							2440	40 971
	2457	2458							2458	40 671
	—	2465							2465	40 556
	2473	2473							2473	40 424
	2480	2481							2481	40 294
	2489	2489							2489	40 165
	2498	2497	2497						2497	40 036
	2510	2510	2509						2510	39 829
	2518	2518	2517						2518	39 702
	2528	2526	2522						2525	39 592
	2544	2543	2543						2543	39 312
	2554	2551	2553						2553	39 158
	2561	2561	2561						2561	39 036
	2583	2582	2583	2583					2583	38 703
	2590	2590	2591	2591					2591	38 584
	2601	2599	2601	2600					2600	38 450
	2625	2627	2625	2625	2625				2625	38 084
	2633	2633	2633	2632	2631				2632	37 982
	2644	2642	2643	2642	2641				2642	37 839
			2671	2672	2673				2672	37 414
			2678	2679	2678				2678	37 330
			2689	2690	2690				2690	37 164
			2718	2722	2722	2721	2721		2721	36 740
			2730	2732	2731	2728	2727		2730	36 619
			2740	2742	2741	2738	2739		2740	36 486
				2776	2772	2775	2775	2776	2775	36 025
				2786	2784	2783	2783	2785	2784	35 909
				2796	2797	2795	2796	—	2796	35 755
							2825 bis 2859	2839 bis 2859	2832 bis 2859	35 139 (Mitte)

daß innerhalb der Meßgenauigkeit Druckverschiebungen nicht vorkommen. Spalte 9 bringt die Mittelwerte sämtlicher Wellenlängen und Spalte 10 die auf das Vakuum reduzierten Wellenzahlen ν in cm^{-1}, entnommen aus Kaysers Tabelle der Schwingungszahlen.

Aus den ν-Werten ergibt sich, daß die Banden ziemlich schnell konvergieren; durch graphische Extrapolation erhält man für die Konvergenzstelle 41500 cm^{-1} entsprechend 2410 Å oder $5{,}12 \pm 0{,}05$ Volt, also genau die Dissoziationsenergie des normalen O_2-Moleküls.

Es zeigt sich ferner, daß der Abstand der drei Maxima jeder Bande in ν innerhalb der Meßgenauigkeit über den ganzen Bandenzug konstant ist, und zwar 136 ± 12 cm^{-1} für den Abstand des langwelligeren Maximums, 119 ± 12 cm^{-1} für den Abstand des kurzwelligeren vom Hauptmaximum.

7. Die Messung der Absorptionskoeffizienten. Da die Kenntnis der Druckabhängigkeit der Absorption nach dem oben Gesagten für die Deutung der Banden von Wichtigkeit ist, wurde für jede einzelne Bande der Absorptionskoeffizient im Absorptionsmaximum in Abhängigkeit vom Druck nach einer photographisch-photometrischen Methode gemessen.

Bei möglichst genau konstant gehaltener Lichtquelle wurden mit gleicher Belichtungszeit auf jeder Platte eine Anzahl Aufnahmen mit verschiedenem Sauerstoffdruck in der Röhre, sowie ferner durch die leere Röhre hindurch vier Eichaufnahmen (Intensitätsmarken) aufgenommen. Die für die Eichaufnahmen erforderliche meßbare Intensitätsänderung wurde dadurch erreicht, daß vor dem Spalt des Spektrographen ein rotierender Sektor angebracht wurde (Fig. 1, *S*), der je nach seiner Einstellung nur $^1/_9$, $^2/_9$, $\cdots$ bzw. $^8/_9$ seiner Umdrehungsperiode Licht auf den Spalt gelangen ließ. Es wurden gewöhnlich Aufnahmen mit $^3/_9$, $^5/_9$, $^7/_9$ und voller ($^9/_9$) Intensität gemacht.

Die Aufnahmen (Absorptions- wie Eichaufnahmen) wurden mit dem Registrierphotometer der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt photometriert, wobei zur Kontrolle der Konstanz des Photometers nach jedem einzelnen Spektrum ein Graukeil photometriert wurde, der also konstante Bezugspunkte ergab. Nach Messung der Schwärzungsordinaten auf den Photometerplatten wurden aus den vier Eichaufnahmen für jede Platte für alle interessierenden Wellenlängen Intensitäts-Schwärzungskurven gezeichnet, die dann für jede gemessene Schwärzungsordinate direkt die Intensität in Prozent abzulesen gestatten.

Da nun nach dem Lambert-Beerschen Gesetz $J = J_0 \cdot e^{\alpha p d}$ ist, also $\ln J = \ln J_0 - \alpha p d$, wo J_0 die eingestrahlte Intensität, α der Absorptionskoeffizient, p der Druck und d der Absorptionsweg ist, wurde

der Logarithmus der durchgelassenen Lichtmenge J gegen den Druck aufgetragen. Gilt nun für die betreffenden Banden das Lambert-Beersche Gesetz, so müssen die Meßpunkte auf Geraden liegen.

Für das uns besonders interessierende ultraviolette Bandensystem zeigt Fig. 5 für fünf verschiedene Banden die entsprechenden Kurven, aus denen man deutlich ersieht, daß von einer Geradlinigkeit, also von der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes keine Rede sein kann. Aus den Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von den Kurven kann man

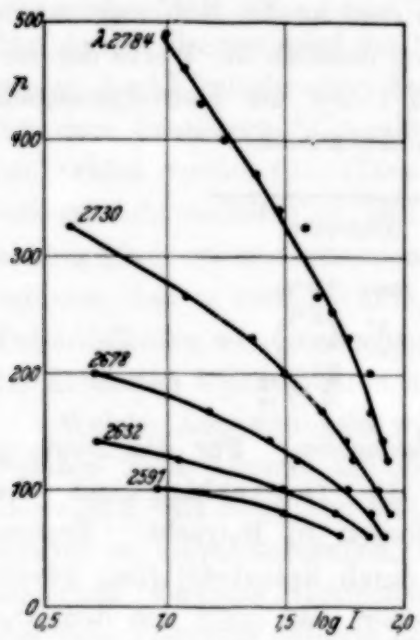


Fig. 5.

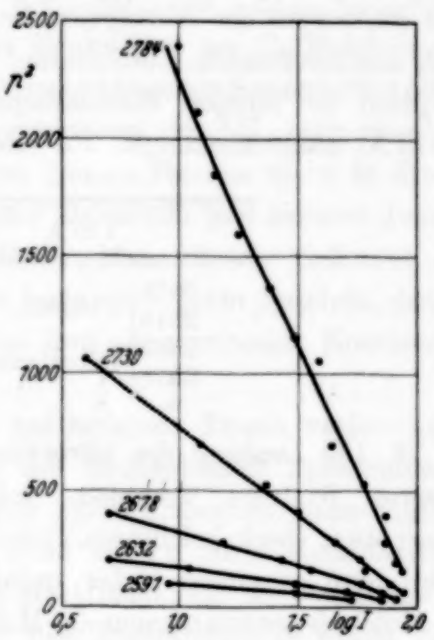


Fig. 6.

sich dabei ein Bild von der Genauigkeit der Intensitätsmessungen mit der angewandten Methode machen; der mittlere Fehler der einzelnen Messung ergibt sich dabei zu nur etwa 2%. Da die dem Lambert-Beerschen Gesetz entsprechende *lineare* Druckabhängigkeit also nicht vorhanden war, wurde versucht, ob ein quadratisches Gesetz dem Kurvenverlauf genügte. Zur Prüfung dieser Annahme wurde deshalb der Logarithmus von J gegen das *Quadrat* des Druckes aufgetragen (Fig. 6). In der Tat ergibt sich für die so gefundenen Kurven ein geradliniger Verlauf. Daraus folgt, daß an der Absorption des untersuchten Bandensystems zwei O_2-Moleküle beteiligt sind. Dieser Schluß wird noch besonders gestützt durch Absorptionsmessungen von Warburg[1]) an Luft bei 2530 und 2090 Å zwischen 100 und

[1]) E. Warburg, l. c. 1915, S. 230, zu den dort angegebenen Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit vgl. S. 83.

300 Atm. Aus diesen Messungen wird vom Verfasser gefolgert: „daß der Zusammenstoß eines Sauerstoffmoleküls mit einem Sauerstoffmolekül die molekulare Absorptionsfähigkeit auf einen viel höheren Wert bringt als der Zusammenstoß eines Sauerstoffmoleküls mit einem Stickstoffmolekül".

Die Absorptionsmessungen zeigen noch ein weiteres, für die Deutung der Banden wesentliches Ergebnis. Die Stärke der Absorption wächst auf allen Aufnahmen nach dem ultravioletten Ende des Spektrums zu; das Maximum der Absorption liegt weit in dem an die Konvergenzstelle sich anschließenden Kontinuum. Dies zeigen deutlich die Werte der Absorption bei einigen Wellenlängen vor und hinter der Konvergenzstelle (2410 Å) nach Messungen auf einer 40 Atm.-Aufnahme.

λ in Å		Absorption
2553	(Bande)	etwa 20 %
2518		„ 42 %
2399	(Kontinuum)	„ 65 %
2378		„ 70 %

8. Die Deutung des ultravioletten Bandensystems. Für die Deutung unseres Systems kommen, sofern wir die Druckabhängigkeit der Absorption berücksichtigen, zwei Möglichkeiten in Betracht. Erstens kann man es einem bisher unbekannten, durch Spinabsättigung zweier O_2-Moleküle entstandenen O_4-Molekül zuordnen, das einen von dem O_2-Molekül deutlich verschiedenen Elektronenaufbau hat und durch eine echte homöopolare Bindung entsteht. Gegen diese Annahme scheint uns vor allem die Verwandtschaft mit den O_2 Spektren zu sprechen, die sich in der Lage der Konvergenzstelle ausdrückt, die für den Wert der Dissoziationsenergie genau zu dem Werte der O_2-Dissoziationsenergie führt.

Wir nehmen deshalb die zweite Möglichkeit als sehr wahrscheinlich an und ordnen das Spektrum im Sinne des in der Einleitung Gesagten einem Stoßpaar zweier O_2-Moleküle bzw. einem sehr schwach (durch van der Waalssche Kräfte) gebundenen O_4-Molekül zu. Das heißt aber, daß während der Absorption die Elektronenkonfigurationen der ursprünglichen O_2-Moleküle im wesentlichen erhalten bleiben, wir unser Spektrum also — obwohl es wegen der quadratischen Druckabhängigkeit nur im Stoß entsteht — als ein durch Druckeffekte modifiziertes O_2-Spektrum zu deuten haben. Da das Spektrum im verdünnten Gas nicht auftritt (vgl. aber S. 76), halten wir es für ein im ungestörten Molekül verbotenes Bandensystem.

Es soll nun gezeigt werden, daß das System sich unter vernünftigen Annahmen dem Übergang $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Delta_u$ im O_2-Molekül zuordnen läßt und daß seine Eigenschaften mit den für einen solchen Übergang zu erwartenden übereinstimmen.

Aus der Lage der Konvergenzstelle (2410 Å) folgt, daß das Molekül auch aus dem angeregten, oberen Zustand in zwei normale ^3P-Atome dissoziiert. Die Bandentheorie zeigt nun, daß aus zwei ^3P-Zuständen folgende 18 Molekülzustände entstehen können: $^1\Delta_g$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^3\Delta_u$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^-$, $^5\Delta_g$, $^5\Pi_g$, $^5\Pi_u$ $^5\Sigma_g^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^5\Sigma_u^-$. Von diesen Termen wird der $^3\Sigma_g^-$ als der Grundterm des O_2-Moleküls gedeutet, der $^1\Sigma_u^-$ als der obere Zustand der atmosphärischen Sauerstoffbanden. Mit dem Grundterm $^3\Sigma_g^-$ sollte noch kombinieren der $^3\Pi_u$, der aber nie beobachtet worden ist. (Dieser $^3\Pi_u$-Term kommt für uns nicht in Frage, weil er nicht verboten ist, also mit *normaler* Intensität und *linearer* Druckabhängigkeit stets vorhanden sein müßte.) Man könnte vielleicht annehmen, daß es sich bei ihm um einen instabilen Term handelt, dessen Potentialkurve so steil hochgeht, daß das ihm entsprechende Kontinuum im äußersten Ultraviolett liegt.

Welche Auswahlregeln werden nun bei höherem Druck verletzt und welcher Term kommt als oberer Term des beobachteten Spektrums in Betracht? Mit Sicherheit läßt sich darüber nichts aussagen. Immerhin erscheint es unwahrscheinlich, daß beim Stoß ein zu einer Multiplizitätsänderung führender Elektronenaustausch stattfindet; für die Kombination mit dem Triplettgrundterm kommen also nur Tripletterme in Frage. Auf der anderen Seite erscheint es durchaus plausibel, daß beim Stoß die zur Definition der Quantenzahl Λ erforderliche Rotationssymmetrie des Moleküls gestört wird und dadurch die Λ-Auswahlregel ihre Gültigkeit verliert. Λ könnte sich dann nicht nur um ± 1 oder (seltener) um 0 ändern, sondern auch um ± 2. Unter diesen Umständen käme ein einziger Term als oberer Zustand unseres Systems in Frage, und zwar der $^3\Delta_u$. Wir deuten unser Bandensystem also als den Übergang $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Delta_u$ des O_2-Moleküls. Diese Deutung gibt uns nun aber auch die Möglichkeit, die sonst kaum verständlichen drei Maxima jeder unserer Banden zu erklären.

Prinzipiell bestehen für sie drei Deutungsmöglichkeiten, und zwar erstens als drei Zweige einer Bande, zweitens als überlagerte Schwingungsstruktur des hypothetischen O_4, und drittens als Multiplettaufspaltung (Triplettstruktur).

Von diesen Möglichkeiten scheiden im vorliegenden Fall die beiden ersten mit größter Wahrscheinlichkeit aus. Aus der Intensitätsverteilung

in unserem Bandensystem (s. Schluß des vorigen Abschnitts) folgt nach dem Franck-Condonschen Prinzip, daß oberer und unterer Zustand einen wesentlich verschiedenen Kernabstand besitzen. Dann ist aber der Unterschied der Rotationskonstanten B_0, in die der Kernabstand quadratisch eingeht, so groß, daß wir weit aufgelöste Zweige zu erwarten haben, die sich gegenseitig überlagern und das Auftreten je eines Intensitätsmaximums für jeden Zweig unmöglich machen. Unsere Maxima sind also nicht als die drei Zweige einer Bande zu deuten.

Auch die zweite Möglichkeit, in den Maxima Anzeichen einer überlagerten Schwingungsstruktur zu sehen, scheidet praktisch aus, einmal wegen der Intensitätsverteilung (das mittlere Maximum ist das intensivste) und zweitens, weil man bei der Intensität, mit der die beobachteten Maxima auftreten, zum mindesten Anzeichen weiterer Schwingungszustände noch bemerken müßte.

So bleibt zur Erklärung der drei Maxima nur noch die Deutung als Triplettstruktur. Diese ist bei Σ-Termen sehr klein, bei Π- und Δ-Termen geht sie proportional dem Wert der Bahnimpulsquantenzahl. Allgemein wächst die Aufspaltung mit wachsender Kernladungszahl des Moleküls und nimmt ab mit steigender Höhe der Terme[1]). Aus einem Vergleich[2]) mit bekannten Spektren gleicher Kernladung wie O_2 käme man für den Abstand der beiden äußeren Komponenten für einen angenommenen Π-Term von etwa der gleichen Energie auf 200 cm^{-1}, bei einem Δ-Term also auf 400 cm^{-1}. Der bei unseren Banden gefundene Abstand der beiden äußeren Maxima beträgt 250 cm^{-1}, stimmt also mit der Deutung als Triplettstruktur des $^3\Delta$-Terms in der Größenordnung befriedigend überein.

Mit einigen Worten müssen wir noch auf das Verhältnis des von Herzberg gefundenen Bandensystems (s. Abschnitt 5) zu dem unseren eingehen. Auch Herzbergs System konvergiert in gleicher Weise wie das unsere zur gleichen Konvergenzstelle, auch bei ihm besitzt der obere Term einen

---

[1]) W. Weizel, Bandenspektra, Handb. d. Experimentalphysik, Ergänzungsband, S. 37.

[2]) Ebenda findet man folgende Beispiele (S. 371):

O_2^+: $^2\Pi$: $38\,^{308}_{108}$ cm^{-1}, also die Differenz beim Π-Term 200 cm^{-1} und somit für einen Δ-Term etwa 400 cm^{-1}.

CO^+: $^2\Pi_{3/2}$ 20346,1 cm^{-1},
$^2\Pi_{1/2}$ 20471,6 „
also die Differenz von 130 bzw. 260 cm^{-1} für einen Δ-Term, bei kleinerer Termenergie und Kernladungszahl.

NO: Oberer Π-Term bei etwa 45500 cm^{-1} liefert die Differenz von 29 cm^{-1}, für den Δ-Term also 60 cm^{-1}, bei größerer Termenergie als in unserem Falle.

wesentlich größeren Kernabstand als der Grundzustand. Es liegt also nahe, beide Systeme dem gleichen Elektronensprung zuzuordnen. Daß Herzberg nur einen Zweig, also keine Triplettstruktur findet, ließe sich durch die Schwäche seiner Absorption erklären, da die wesentlich schwächeren Nebenbanden übersehen sein könnten. Auch Herzbergs System muß ein verbotener Übergang sein, und die Schwäche der Absorption trotz 25 m Lichtweg bei 1 Atm. Druck läßt es durchaus möglich erscheinen, daß auch hier nur im Stoß absorbiert wird. Schließlich wäre eine geringe Absorption aber auch ohne das erklärlich, da alle Auswahlverbote ja nicht absolut gültig sind. Nimmt man so für beide Systeme den gleichen Elektronenübergang an, so muß man die relative Violettverschiebung unseres Systems, die sich aus dem Zusammenfallen unserer Hauptmaxima mit Herzbergs Nullinien ergibt, mit dem Stoßvorgang in Zusammenhang bringen und könnte da durchaus an einen Einfluß der Bindungsenergie bei Annahme eines schwach gebundenen O_4-Moleküls denken. Herzberg schreibt allerdings sein System, da er nur einen Zweig findet, einem Übergang $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ zu und faßt die Banden damit als Quadrupolstrahlung auf, da bei Dipolstrahlung Übergänge $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^+$ verboten sind. Daß für uns wegen der Triplettstruktur wohl nur der Übergang $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Delta_u$ in Frage kommt, wurde schon erläutert. Eine Entscheidung über die Identität oder Verschiedenheit beider Systeme läßt sich erst durch weitere, bereits von uns eingeleitete Versuche treffen.

Wir möchten nur an dieser Stelle darauf hinweisen, daß die von Warburg angegebene Abweichung von der quadratischen Druckabhängigkeit bei 2090 Å, also im *Kontinuum*, vielleicht mit den vorstehenden Überlegungen in Zusammenhang gebracht werden kann. Die Abweichung macht sich besonders bei kleinen Drucken zwischen 27,5 und 100 Atm. bemerkbar und nimmt mit steigendem Druck ab. Nun könnte man nach dem eben Angeführten zwei Absorptionen unterscheiden, eine *linear* druckabhängige und schwache, weil verbotene Absorption des *ungestörten* Moleküls (Herzberg) und die von uns beschriebene kurzwelligere quadratisch druckabhängige Absorption von Stoßpaaren bzw. O_4-Molekülen. Die Überlagerung dieser beiden Absorptionen würde eine *Gesamt*absorption liefern, die sich mit dem Druck in der von Warburg angegebenen Weise ändern müßte (vgl. S. 70).

Die Abweichung von der quadratischen Druckabhängigkeit im *Banden*gebiet (bei 2530 Å), die bei höheren Drucken (100 bis 400 Atm.) viel stärker ist als bei 2090 Å und die von uns nicht gefunden wurde, scheint uns durch die in spektroskopischer Hinsicht nicht genügend definierten experimentellen

Bedingungen verursacht zu sein. Warburg verwendet als Lichtquelle eine Gruppe von zwei Zinklinien und mißt deren Absorption durch ein mit Schwingungsstruktur ausgestattetes Bandenspektrum, wie übrigens erst einige Jahre nach den Warburgschen Messungen bekannt wurde. Er erhält so einen schwer deutbaren, *integralen* Absorptionseffekt, während wir tatsächlich die Absorptionsmessung an den einzelnen Bandenmaxima vornehmen konnten.

9. Vergleich des spektroskopischen Ergebnisses mit den photochemischen und magnetischen Untersuchungen. Die spektroskopische Untersuchung des zwischen 2900 und 2300 Å liegenden Absorptionsspektrums führt, wie vorstehend dargelegt, zu dem folgenden Ergebnis: Es absorbiert ein im Stoßakt befindliches oder ein mit einem zweiten sehr locker gebundenes O_2-Molekül, das Spektrum ist also eines der theoretisch möglichen, aber unter normalen Bedingungen nicht auftretenden Sauerstoffmolekülspektrum mit einer Konvergenzstelle, die dem Zerfall in zwei normale O-Atome entspricht. Ein O_4-Molekül mit einer echten homöopolaren Bindung im Sinne der Heitler-Londonschen Valenztheorie, das eine andersartige Elektronenkonfiguration besitzt als das O_2-Molekül, existiert also nicht.

Diese Deutung bestätigt direkt die von Warburg ohne nähere Kenntnis des Spektrums angenommene Primärreaktion — den Zerfall von O_2 in $O + O$ — bei der *photochemischen* Ozonbildung im hochkomprimierten Sauerstoff. Nach Warburg ist die Reaktionsfolge

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$$
$$2\,O + 2\,O_2 \rightarrow 2\,O_3$$

Er fand für die *Quantenausbeute* (gebildete Ozonmenge/absorbierter Quant)

λ	253 mμ	209 mμ
125 Atm.	0,67	0,95
300 „	0,35	0,77

Die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute, die Warburg gegen das Einsteinsche Gesetz zu sprechen schien, ist jetzt ohne weiteres verständlich; bei 125 Atm. erhält man, wie zu erwarten, bei 209 mμ, also im Kontinuum fast die theoretische Ausbeute, da hier eine primäre Dissoziation in O-Atome stattfindet, bei 253 mμ dagegen befinden wir uns noch im Bandengebiet. Das O_2-Molekül wird durch die Lichtabsorption nur in einen höheren Schwingungszustand geb acht, aus dem es durch weitere Stöße entweder zerfällt oder seine Energie wieder abgibt. Es entstehen daher

hier pro absorbierter Quant weniger Sauerstoffatome und eine kleinere Quantenausbeute. Ähnlich verhält es sich bei 300 Atm.

Der Druckeinfluß ist vorerst nicht zu erklären. Sein Auftreten im Kontinuum zeigt nur, daß er nicht durch die Primärreaktion, sondern durch die Folgereaktion verursacht sein muß. Leider ist das bisher vorliegende, experimentell schwierig zu beschaffende, photochemische Material noch ziemlich dürftig.

Der Vergleich zwischen dem *Paramagnetismus* von Sauerstoff und unserem spektroskopischen Ergebnis liefert einen interessanten Beitrag zu den modernen Valenztheorien. Außer der schon genannten Arbeit von Kamerlingh Onnes und Oosterhuis sind im Leidener Kältelaboratorium zahlreiche Untersuchungen über den Magnetismus von flüssigem und komprimiertem Sauerstoff ausgeführt worden. Ihr gemeinsames Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen[1]), daß die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur sich entweder durch eine Weisssche Formel oder durch eine Curieformel darstellen läßt, deren Konstante mit zunehmender Dichte abnimmt[2]). Beide Darstellungen besagen das gleiche, daß die Magnetonenzahl mit zunehmender Dichte abnimmt. Es findet also eine gegenseitige Absättigung der Spinmagnete statt, in dem Maße, wie die Dichte der im $^3\Sigma$-Grundzustand befindlichen Sauerstoffmoleküle zunimmt.

Nach der ursprünglichen Heitler-Londonschen Valenztheorie[3]) besteht ein enger Parallelismus zwischen dem Verhalten des Paramagnetismus und der chemischen Bindung. Die Wertigkeit w z. B. bei einem Atom ist gleich der Anzahl der nicht abgesättigten Spinmagnete des Gebildes, sie wird also gezählt durch die Multiplizität r des Grundterms und ist $w = r - 1$. Zu einer Valenzbetätigung kommt es dann, wenn die Spinmagnete von zwei verschiedenen Atomen sich gegenseitig durch Wechselwirkung absättigen, dann ist auch die Valenz abgesättigt. Man erhält so eine weitgehende formale Analogie zwischen der aus der Chemie bekannten Valenzbetätigung und der Spinwechselwirkung. Im Falle des Sauerstoffs liefert uns diese Vorstellung das folgende Bild: Wir wissen aus der Kenntnis der Spektren, daß zwei im ^3P-Zustand (Valenz 2) befindliche O-Atome zu einem Molekül im $^3\Sigma$-Zustand zusammentreten. Nach Heitler und London muß man dann annehmen, daß die beiden Sauerstoffatome im

[1]) I. H. van Vleck, The Theorie of electric and magnetic Susceptibilities, S. 268. Oxford 1932.

[2]) H. R. Woltjer, C. W. Coppoolse u. E. C. Wiersma, Leiden Comm. **201**, Proc. Amsterdam Acad. **32**, 1329, 1929.

[3]) W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927; F. London. ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928.

Molekül mit *einer* Valenz gebunden sind und daß das fertige Molekül selbst zwei freie Valenzen hat und ungesättigt ist, also mehr einem Radikal als einem Molekül gleicht. Eine einwertige Bindung im Sauerstoff widerspricht allgemeinen chemischen Erfahrungen. Der Charakter des Sauerstoffmoleküls als Radikal mit zwei freien Valenzen ließe außerdem, wie oben schon erwähnt, eine homöopolare Bindung zwischen zwei O_2-Molekülen, also die Entstehung eines O_4-Moleküls, mit einem von O_2 verschiedenen Elektronenaufbau erwarten. Die Existenz eines derartigen Moleküls ist aber nach unseren Untersuchungen über die Absorption von komprimiertem Sauerstoff mehr als zweifelhaft. Die Erfahrung lehrt uns vielmehr, daß der Parallelismus zwischen magnetischer Absättigung und homöopolarer Valenzbetätigung im Falle des Sauerstoffmoleküls sich nicht bestätigt.

Dem empirischen Befund gerecht werden aber die kürzlich von Herzberg[1]) und Hund[2]) entwickelten Überlegungen zur Valenztheorie, die sich aus der Untersuchung der Elektronenkonfiguration in Abhängigkeit vom Kernabstand ergeben (von Herzberg, „Methode der Elektronenkonfiguration" genannt). Man betrachtet dabei die Zuordnung der Atomterme der getrennten Atome zu den Molekültermen des aus ihnen gebildeten Moleküls und kommt so zu Aussagen über die Stabilität der entstehenden Molekülterme. Diese Methode ist daher mit ziemlicher Sicherheit anwendbar, wenn die Terme von Atom und Molekül spektroskopisch bekannt sind, wie das für die meisten zweiatomigen Moleküle der Fall ist. Es ergibt sich dabei, daß gewisse Atomelektronen beim Zusammenführen zu größeren Energiewerten, andere aber zu kleineren Energiewerten übergehen. Man nennt sie daher lockernde und bindende Elektronen. Empirisch ergibt sich dann die Regel: ein stabiler Molekülzustand ist nur zu erwarten, wenn die Zahl der bindenden Elektronen größer ist als die Zahl der lockernden. Ferner ist die Wertigkeit einer Bindung gleich der Zahl der bindenden minus der Zahl der lockernden Elektronenpaare. In der Anwendung auf die Zusammenführung zweier O-Atome erhält man das Resultat, daß sich ein stabiler $^3\Sigma$-Term bildet und die Bindung im O_2-Molekül *zweiwertig* ist.

Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß eben durch die zweiwertige Bindung die Valenzen der beiden O-Atome abgesättigt sind, und so das O_2-Molekül trotz seines Paramagnetismus ($^3\Sigma$-Grundzustand) ein valenzchemisch abgesättigtes Gebilde darstellt, das mit sich selbst keine homöopolar gebundene O_4-Moleküle bilden kann. Das läßt sich aber ohne weiteres

[1]) G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929, zu Obigem insbesondere Leipziger Vorträge 1931, S. 167.

[2]) F. Hund, ebenda **63**, 719, 1930; **73**, 1, 1932; **73**, 565, 1932.

noch nicht aus der Theorie schließen. Es bedarf vielmehr, wie Herzberg zeigt, einer eigenen Untersuchung darüber, ob O_2 gegenüber Stößen mit sich selbst stabil ist, d. h. ob bei der Zusammenführung zweier O_2-Moleküle nur lockernde Elektronen eine Rolle spielen bzw. bei einer hypothetischen Bindung die Zahl der lockernden Elektronenpaare überwiegt.

Um darüber etwas zu erfahren, überträgt Herzberg die angegebene Theorie auch auf mehratomige Moleküle und untersucht die Zuordnung zwischen den Termen einzelner Molekülgruppen und den daraus entstehenden Molekülen. Diese Überlegungen sind natürlich erheblich hypothetischer als bei den zweiatomigen Molekülen, weil man meist die Spektra der gebildeten Moleküle nicht kennt. Auch für die Zusammenführung zweier O_2-Moleküle kommt Herzberg mit Hilfe von zunächst nicht näher begründeten Analogieschlüssen zu dem Resultat, daß eine Anziehung im Heitler-Londonschen Sinne nicht stattfindet.

Bei dem hypothetischen Charakter der Herzbergschen Schlüsse ist es uns sehr wesentlich, daß sie durch unsere Versuche experimentell bestätigt werden und also durchaus das Richtige zu treffen scheinen.

Unsere Kenntnis über den Paramagnetismus des Sauerstoffs und die angegebene, am nächsten liegende Deutung des untersuchten Absorptionsspektrums sind also in *qualitativer* Hinsicht durchaus miteinander verträglich, falls man die Herzberg-Hundsche Valenztheorie zur Erklärung heranzieht, in der der Zusammenhang zwischen Multiplizität und Valenz nicht mehr gefordert wird. Umgekehrt bilden sie ein Beispiel zur Bestätigung dieser Theorie.

Für das nähere Verständnis der Wechselwirkungsprozesse wäre es natürlich wichtig, Paramagnetismus und Absorptionsspektrum *quantitativ* zu deuten. Einmal müßte man hierzu die Absättigung des Paramagnetismus mit zunehmender Dichte mit Hilfe der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus, mit der sie nach van Vleck[1]) qualitativ übereinstimmt, genau zu beschreiben versuchen, um daraus Schlüsse auf die Größe des Austauschintegrales bei der Wechselwirkung zweier O_2-Magnete zu ziehen. Dann wäre eine quantitative Ausgestaltung der Hund-Herzbergschen Valenztheorie erforderlich.

Für den Fortschritt der Theorie sind aber zunächst noch weitere experimentelle Untersuchungen nötig. Es bedarf sowohl einer genaueren quantitativen Kenntnis der Absorptionsverhältnisse im *flüssigen* Sauerstoff

[1]) J. H. van Vleck, l. c. S. 269.

im engen Anschluß an die magnetischen Messungen und zum Vergleich mit ihnen, sowie der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Absorption in unserem ultravioletten Spektrum. Aus letzterem läßt sich die Größe der Wechselwirkungsenergie, also die van der Waalssche Bindung zwischen zwei zusammenstoßenden O_2-Molekülen bestimmen. Derartige Versuche sind bereits im Gang.

Die vorliegende Arbeit wurde in Berlin im Institut von Herrn Prof. Bodenstein ausgeführt, dem wir für sein Interesse und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln herzlich danken. Herrn Prof. Weizel in Karlsruhe sind wir für zahlreiche fördernde Diskussionen über die Ergebnisse der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Karlsruhe, Institut für theoretische Physik der Techn. Hochschule und *Berlin*, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, 10. August 1932.

Über die Auslöschung der Jod-Fluoreszenz durch Magnetfelder und durch Fremdgase[1]).

Von **Wolfgang Berg** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1932.)

Die Molekularintensität von mit weißem Licht angeregter Jodfluoreszenz wird als Funktion des Joddruckes mit und ohne Magnetfeld gemessen. Ein konstantes Magnetfeld sollte wie ein konstanter Fremdgaszusatz wirken. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es ergibt sich außer der bekannten Auslöschung durch das Feld eine Vergrößerung des Stoßquerschnitts der Jodmoleküle. Die Auslöschung der Jodfluoreszenz durch N_2, O_2, Ar wird mit und ohne Magnetfeld gemessen. Es kommt auch hier ein vergrößerter Stoßquerschnitt heraus. Bei konstanten Fremdgaszusätzen wird die Molekularintensität in Abhängigkeit vom Joddruck untersucht. Aus der ganzen Untersuchung zeigt sich, daß sich die Wirkungen von Joddruck, Fremdgas und Magnetfeld in der Regel nicht im Stern-Volmerschen Sinne addieren.

Die Erscheinung der magnetischen Auslöschung der Jodfluoreszenz, 1913 von Steubing[2]) entdeckt, ist lange völlig unaufgeklärt geblieben. Franck und Grotrian[3]) versuchten sie dadurch zu erklären, daß das Magnetfeld eine Dissoziation der Moleküle bewirken solle und Turner[4]) präzisierte das dahin, daß das Magnetfeld zu einer Prädissoziation Anlaß gebe, indem ein Auswahlverbot durch das Magnetfeld aufgehoben wird.

Durch den Umstand, daß die Stärke der Absorption durch das Magnetfeld nur unwesentlich geändert wird[2]), war schon klar, daß das Magnetfeld nur den angeregten, nicht den Grundzustand verändert. Turner regte die verschiedenen Schwingungszustände des Jodmoleküls durch monochromatische Einstrahlung einzeln an und zeigte, daß die verschiedenen Zustände durch das Magnetfeld ganz verschieden stark ausgelöscht werden. Diese Erscheinung ist analog zu der aus der Bandenspektroskopie als „Prädissoziation" bekannten.

Nach Turner soll das Magnetfeld ein Auswahlverbot aufheben, das bei ungestörtem Jod den Eintritt der Prädissoziation verhindert. Durch das Magnetfeld soll demnach die Lebensdauer des Jodmoleküls für bestimmte Schwingungszustände verkürzt werden. Die beobachtete Verkleinerung der magnetischen Auslöschung bei Erhöhung des Joddampfdruckes, d. h. durch

---

[1]) Berliner Dissertation.

[2]) W. Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1181, 1913; Ann. d. Phys. **58**, 55, 1919.

[3]) J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **6**, 35, 1921.

[4]) L. A. Turner, ebenda **65**, 471, 1930.

Verkürzung der Lebensdauer durch Zusammenstöße stimmt mit dieser Erklärung; denn wenn die Lebensdauer der Moleküle auf beliebige Weise verkürzt wird, nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine weitere Verkürzung ab. Der Schluß scheint erlaubt, daß die Wirkung eines konstanten Magnetfeldes ebenso sein muß wie die einer konstanten Menge irgendeines auslöschenden Fremdgases, wenn die Vorstellung richtig ist, daß es sich hier um Prädissoziation handelt. Schwächt man die Intensität der Jodfluoreszenz durch Fremdgaszusatz oder Eigendruckerhöhung, so muß sich die Wirkung eines zusätzlichen Magnetfeldes nach den von Stern und Volmer[1]) aufgestellten Gleichungen dazu fügen. Durch eine systematische Untersuchung der Auslöschung der Jodfluoreszenz durch Fremdgas, Joddruckerhöhung und durch Magnetfeld ließe sich also diese Vorstellung prüfen.

Über die Auslöschung der Jodfluoreszenz durch Jod selbst, durch Fremdgas und durch Magnetfelder gibt es nur wenige quantitative Angaben. Wood und Speas[2]) haben die Auslöschung durch Jod selbst, Wood und Franck[3]) und Wood[4]) haben die Wirkung verschiedener Fremdgase auf Jod untersucht. Stern und Volmer haben die Wood-Speassche Kurve der Druckabhängigkeit der Molekularintensität der Fluoreszenz auf richtige Joddrucke korrigiert. Von Wood stammt eine — anscheinend geschätzte — Angabe über die magnetische Auslöschung bei höheren Joddrucken: Von einem Sättigungsdruck an, der einer Temperatur von etwa 30° C entspricht, soll die Fluoreszenz magnetisch nicht mehr geschwächt werden, vorher soll die relative Schwächung stetig abnehmen.

Zur Beantwortung der aufgestellten Fragen waren also neue Messungen notwendig.

Experimentelles.

Die Fluoreszenz wurde in allen Fällen mit dem weißen Licht einer Kohlenbogenlampe angeregt. Die Lampe, eine 10 Amp.-Uhrwerklampe von Zeiss, war etwa 2,5 m vom Fluoreszenzgefäß und vom Magneten aufgestellt, um Beeinflussungen der Lampe durch den Magneten zu vermeiden. Der Krater der Lampe befand sich im Brennpunkt eines achromatischen Kondensors und wurde mit einer zweiten achromatischen Linse zwischen den Magnetpolen abgebildet. Der Magnet war ein Du Bois-Ringmagnet von Hartmann & Braun, die Polschuhe waren kegelförmig, vorn abgestumpft und etwa 12 mm voneinander entfernt. Das inhomogene Feld mag bei

[1]) O. Stern u. M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.
[2]) R. W. Wood u. W. P. Speas, ebenda **15**, 317, 1914.
[3]) R. W. Wood u. J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 72, 1911.
[4]) R. W. Wood, ebenda **13**, 78, 1911.

10 Amp. eine Maximalfeldstärke von 20000 Gauß gehabt haben[1]). Es wurde immer nur diese eine Feldstärke benutzt. Das Fluoreszenzgefäß hatte die Form der Fig. 1. Der Joddruck konnte durch die Temperatur des Ansatzrohres, in dem sich das feste Jod befand, eingestellt werden. Das Gefäß konnte ohne Verrückung an einen Diffusionspumpensatz unter Zwischenschalten eines fettfreien, magnetisch betätigten Ventils angeschmolzen und wieder abgezogen werden. Fremdgaszusätze wurden bis

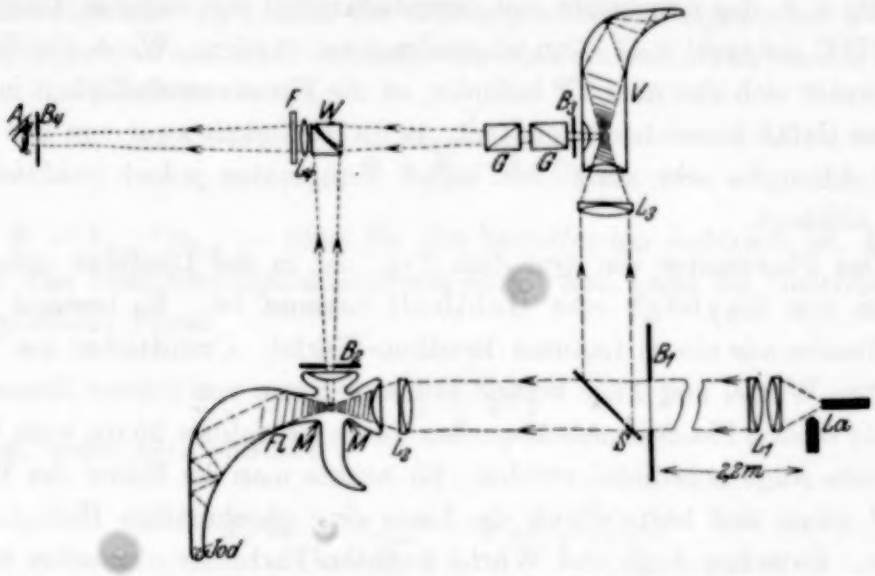


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung. Grob gestrichelt: Strahlengang der Beleuchtung, fein gestrichelt: Strahlengang des Fluoreszenzlichts. *La* die Bogenlampe, B_1 eine Blende, *S* der Spiegel, der den Strahlengang in zwei Teile teilt, L_2 und L_3 zwei gleiche Linsen, die den Lampenkrater in dem Fluoreszenzgefäß *Fl* und dem Vergleichsgefäß *V* abbilden. Das Magnetfeld steht senkrecht zur Zeichenebene, die Polschuhe befinden sich am Kreuzungspunkt der beiden verlängert zu denkenden, mit *M* bezeichneten Pfeile. Im Photometerstrahlengang sind B_2 und B_3 zwei Blenden, die durch die Linse L_4 durch den Photometerwürfel *W* hindurch auf die dicht am Auge *A* befindliche Blende B_4 abgebildet werden. $G - G$ sind zwei Glansche Prismen, die das Vergleichlicht meßbar zu schwächen gestattten. *F* ist ein Farbfilter.

1,3 mm Hg mit einem McLeod, darüber hinaus mit einem abgekürzten Hg-Barometer von 15 mm lichter Weite, das mit einem Kathetometer abgelesen wurde, gemessen. Der verwendete Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, verflüssigt und in den Vorratsballon destilliert, der Stickstoff durch Verpuffen von Natriumacid gewonnen, das Argon entstammte einer 99,9%igen Bombe von Linde, das Jod war von Kahlbaum, reinst, zur Analyse.

[1]) Dieser Schätzung liegt eine Messung mit einer Bi-Spirale zugrunde, die zum Teil aus der Stelle größter Feldstärke herausragte und eine Feldstärke von 18000 Gauß ergab.

Das Fluoreszenzlicht wurde von oben her beobachtet und seine Helligkeit mit der eines Vergleichsfluoreszenzgefäßes verglichen. Zu diesem Zweck war ein Spiegel zum Teil in das von der Bogenlampe kommende quasiparallele Büschel hineingestellt, der einen Teil des Lichtes nach oben warf, wo es durch einen zweiten, dem vor dem Magneten stehenden ganz gleichen Achromaten in dem Vergleichsgefäß konzentriert wurde.

Das Vergleichsgefäß war mit Joddampf von konstanter Dichte beschickt, d. h. das Ansatzrohr mit dem Jodkristall war auf eine Temperatur von 17° C gebracht und dann abgeschmolzen worden. Wenn die Zimmertemperatur sich also über 17° befindet, ist die Fluoreszenzhelligkeit in einem solchen Gefäß hinreichend konstant, da die Helligkeit zwar von der Dichte des Joddampfes sehr stark, von seiner Temperatur jedoch praktisch gar nicht abhängt.

Das Photometer war von dem Typ, der in der Literatur unter dem Namen von Rayleigh oder Gehlhoff bekannt ist. Es bestand in der Hauptsache aus einem Lummer-Brodhun-Würfel. Unmittelbar am Würfel zwischen Würfel und Auge befand sich eine Linse von solcher Brennweite, daß die beiden Fluoreszenzlichtquellen durch sie auf das 25 cm vom Würfel entfernte Auge abgebildet wurden. So konnte man die Felder des Würfels scharf sehen und hatte durch die Linse eine gleichmäßige Helligkeit der Felder. Zwischen Auge und Würfel konnten Farbfilter eingesetzt werden. Zwischen Vergleichsgefäß und dem Photometerwürfel befand sich ein Paar Glanscher Prismen, eines davon mit Teilkreis drehbar, um das Vergleichslicht meßbar schwächen zu können.

Der ganze Aufbau war aus Messingstangen und Klammern aufgeführt, um Störungen in der recht heiklen optischen Justierung zu vermeiden. Trotz der geringen Streuung des fast geschlossenen magnetischen Kreises erwies sich diese Maßnahme als notwendig.

Theoretisches.

Mit der Quantenvorstellung und unter der Voraussetzung, daß jeder gezählte Stoß auslöscht und daß sich die Stoßzahlen zweier verschiedener Gase einfach addieren, also keine Kopplungen zwischen den Stoßwirkungen zweier Gase auftreten, erhält man nach Stern und Volmer[1]) folgende Beziehung:

$$J = \frac{J_0}{1 + \sum_i k_i p_i}. \qquad (1)$$

[1]) l. c.

Darin ist J die jeweilige Intensität, J_0 die Intensität ohne Störung durch Stöße, p_i ist der Druck des i-ten Fremdgases, k_i eine für das Fremdgas, aber auch für das angeregte Molekül spezifische Konstante. Die Summe ist über die verschiedenen Fremdgase zu nehmen.

Beim Jod hat man außer der Auslöschung durch ein zugesetztes Fremdgas auch noch die „Eigenauslöschung" des Jods zu berücksichtigen. Da schon durch die Zusammenstöße der Jodmoleküle untereinander ihre Lebensdauer herabgesetzt wird, muß die Wirkung eines Fremdgases bei höherem Joddruck geringer sein als bei niedrigerem. Man erhält Kurven von der Form:

$$J = \frac{J_0}{1 + K + k_F p_F}, \tag{2}$$

wobei $K = k_{\text{Jod}} \cdot p_{\text{Jod}} = \text{const}$ für den betreffenden Joddruck ist, k_F und p_F für das Fremdgas charakteristisch sind. Man kann die Gleichung auf die einfachere Form:

$$J = \frac{J_0'}{1 + k \cdot p} \tag{3}$$

bringen, wenn man einführt:

$$J_0' = \frac{J_0}{1 + K}, \qquad k = \frac{k_F}{1 + K}. \tag{3'}$$

Man sieht, daß sich bei Addition mehrerer Einflüsse, wie Joddruckerhöhung, Fremdgaszusatz oder Magnetfeld die Kurve für den Fall, daß nur der Joddruck oder nur der Fremdgasdruck geändert wird, immer durch eine Gleichung:

$$J = \frac{J_0}{1 + kp}$$

darstellen lassen muß. Man erhält diese Kurven, wenn man $1/J$ statt J aufträgt, als gerade Linien, die man, wenn nötig, besonders gut auf den Druck 0 extrapolieren kann.

Die von Wood und Franck[1]) angegebenen Auslöschungskurven der Jodfluoreszenz durch Fremdgase haben den Mangel, daß nicht gesagt wird, bei welchem Joddruck sie gemessen sind. Das Ergebnis muß nach dem Vorigen für verschiedene Joddrucke verschieden ausfallen. Wenn man die spezifische Auslöschung eines Fremdgases haben will, dann muß man aus der bekannten Kurve der Auslöschung der Jodfluoreszenz durch Jod und der bei bestimmtem Joddruck gemessenen Kurve der Auslöschung

[1]) l. c.

durch Fremdgas aus der Gleichung (3′) die Konstante k_p für das Fremdgas beim Joddruck 0 berechnen.

Vergleicht man zwei Auslöschungskurven — gleichgültig, ob die Auslöschung durch Joddruckerhöhung oder durch Fremdgaszusatz erfolgt ist —, von denen die eine mit, die andere ohne Magnetfeld gemessen sein soll, so muß die Kurve mit Magnetfeld die Form haben:

$$J_m = \frac{J_0}{1 + c + k\,p} = \frac{J_{0\,m}}{1 + k_m\,p} \qquad \left.\begin{aligned} J_{0\,m} &= \frac{J_0}{1 + c} \\ k_m &= \frac{k}{1 + c} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wenn die Kurve ohne Feld die Form

$$J = \frac{J_0}{1 + k\,p}$$

hatte. Der Ausdruck $\frac{J - J_m}{J}$, die relative magnetische Auslöschung in Abhängigkeit vom Gasdruck hat dann folgende Form:

$$A = \frac{J - J_m}{J} = \frac{c}{1 + c + k\,p}$$

oder

$$A = \frac{A_0}{1 + k_m\,p}, \qquad \text{wobei} \quad \left.\begin{aligned} A_0 &= \frac{c}{1 + c} \\ k_m &= \frac{k}{1 + c}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Der Verlauf einer Kurve mit konstantem Magnetfeld (k_m) ist also eindeutig bestimmt durch den Verlauf der Kurve ohne Feld (k), wenn man die Differenz der beiden Kurven beim Druck 0 (c) kennt.

Man kann mit folgendem System von Messungen alle Fragen über die Auslöschung beantworten:

1. Eine Messung der Molekularintensität von reinem Jod als Funktion des Joddrucks ohne und mit Magnetfeld gibt Antwort auf die Frage, ob das Feld, wie gefordert, sich bei jedem Joddruck wie eine konstante Menge Fremdgas verhält.

2. Messungen der Auslöschung der Fluoreszenz durch Fremdgase und Magnetfeld bei konstantem Joddruck geben weiteres Material zu der Frage 1. und ergeben durch Benutzung der Messung 1. die spezifischen Auslöschungskonstanten der Gase k_p beim Joddruck 0.

3. Messungen der Auslöschung durch Joddruckerhöhung bei konstantem Fremdgaszusatz vervollständigen das Zahlenmaterial.

Messungen an reinem Jod.

Die Kurve der Molekularintensität von Jod für verschiedene Joddrucke ist zuerst von Wood und Speas[1]) gemessen, dann von Stern und Volmer[2]) auf richtige Joddrucke umgerechnet worden. Es wurden von den Verfassern die bei verschiedenen Joddrucken verschiedene Absorption des erregenden Lichtes und Reabsorption des Fluoreszenzlichts nicht berücksichtigt[3]).

Hier wurde die Molekularintensität besonders nach kleinen Drucken hin verfolgt, um auf den Druck 0 extrapolieren zu können, und eine annähernde Korrektur auf Absorption und Reabsorption wurde angebracht. Diese wurde auf folgende Weise bestimmt: Vor und hinter dem Fluoreszenzgefäß wurde je ein Gefäß mit planparallelen Wänden, das ausgepumpt und mit Jod beschickt war, aufgestellt. Die lichte Weite der Gefäße entsprach den vom erregenden bzw. vom Fluoreszenzlicht zu durchsetzenden Strecken im Fluoreszenzgefäß. Das Fluoreszenzgefäß wurde mit Jod von geringem Druck gefüllt ($p = 0{,}027$ mm Hg) und die Absorption und Reabsorption bei Verändern des Joddrucks in den Absorptionströgen gemessen. (Die Kurve (Fig. 2) gibt den Faktor, mit dem man einen gemessenen Intensitätswert multiplizieren muß, um den auf Absorption korrigierten zu erhalten.) Die so ausgeführte Korrektur ist noch nicht vollkommen sauber insofern, als die mögliche Formänderung der Absorptionslinien im zu erregenden Joddampf dabei nicht berücksichtigt worden ist. Eine Möglichkeit, auch das noch zu berücksichtigen, besteht darin, den Druck im Fluoreszenzgefäß bei der Messung der Korrektur auch noch zu ändern, ihn mit dem in den Absorptionströgen gleich zu machen. Eine solche Verfeinerung würde aber wohl am Resultat wenig ändern.

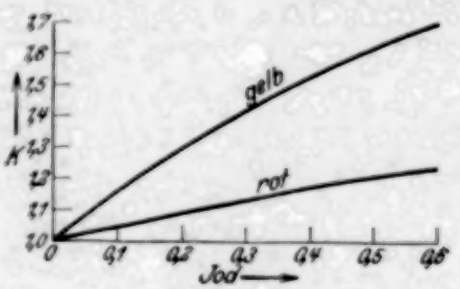


Fig. 2. Absorptionskorrektur.
Die Kurven geben den Korrekturfaktor K für verschiedene Joddrucke und für zwei Filterfarben an. Der Korrekturfaktor ist die Zahl, mit der man einen gemessenen Wert der Fluoreszenzintensität multiplizieren muß, um den korrigierten Wert zu erhalten.

Die auf Absorption und Reabsorption korrigierte Kurve der Molekularintensität bei verschiedenen Joddrucken ist als eine Stern-Volmer-Kurve (im folgenden als S—V-Kurve bezeichnet) mit der spezifischen Konstante

$$k = 13{,}-$$

[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) Vgl. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **5**, 130, 1921.

(vgl. Fig. 3) gut darstellbar, während die unkorrigierte Kurve die S—V-Beziehung schlecht erfüllt[1]). Ebenfalls als durch eine S—V-Kurve gut darstellbar erweist sich die mit Magnetfeld aufgenommene Kurve,

$$k_m = 9{,}24.$$

Die Korrektur für die mit Magnetfeld aufgenommene Kurve wurde ebenso wie die der Kurve ohne Feld bewerkstelligt. Man ist dazu berechtigt, weil man aus den Beobachtungen von Steubing[2]) weiß, daß die Stärke der Absorption sich im Magnetfeld nicht merklich ändert und weil man mit weißem Licht anregt.

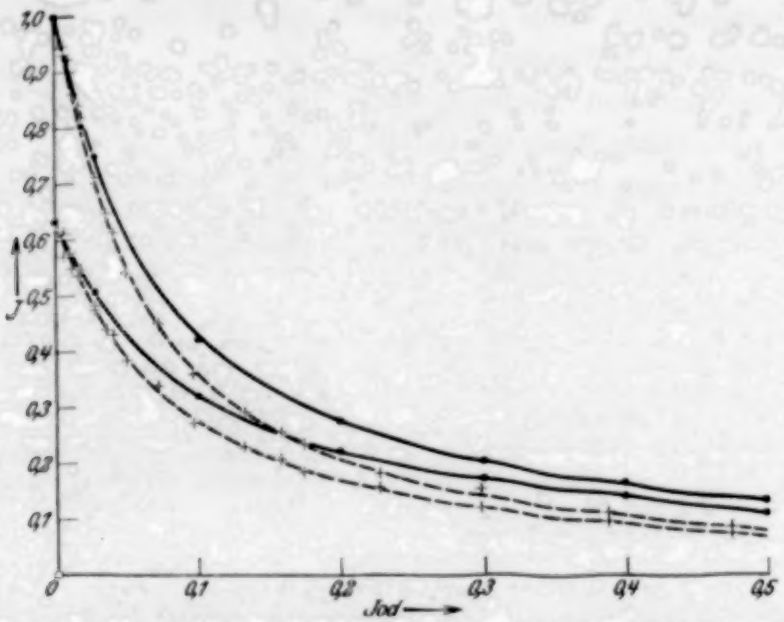


Fig. 3. Molekulare Fluoreszenzintensität von Jod in Abhängigkeit vom Joddruck + und gestrichelt: gemessene Kurven; ausgezogen: S—V-Kurven ($k = 13{,}-$) und ($k_m = 9{,}24$). ● sind aus den gemessenen Kurven entnommene und auf Absorption und Reabsorption korrigierte Punkte.

Die beiden Kurven mit und ohne Feld stehen jedoch nicht in dem von der Theorie [Gleichung (4), (5)] geforderten Verhältnis: Aus den zum Druck 0 extrapolierten Intensitäten ergibt sich ein anderer Term c ($c = 0{,}59$) als aus dem Verlauf der beiden Kurven, d. h. aus den spezifischen Konstanten ($c = 0{,}41$). Die Wirkung des Magnetfeldes bei höheren Joddrucken ist stärker als nach der bei kleinen Drucken zu erwarten ist. Man

[1]) Die in der Arbeit von Stern und Volmer gebrachte Kurve stimmt ungefähr ebenso gut mit der S—V-Beziehung wie die hier gemessene unkorrigierte Kurve.

[2]) l. c.

kann das auch so auffassen, daß durch das Magnetfeld außer der Wirkung der direkten Auslöschung noch eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts der Zusammenstöße der Jodmoleküle eintritt. Diese Vorstellung ist mit dem Bild der Prädissoziation auch durchaus vereinbar. Wenn durch das Magnetfeld eine neue Möglichkeit zum Zerfall der Moleküle eröffnet wird, dann ist es gut denkbar, daß eine Störung durch Stoß, die früher wegen ihrer Kleinheit keine auslöschende Wirkung auf das Molekül haben konnte, jetzt ausreicht, um das Molekül auf diesen neuen „Zerfallsweg" zu bringen. Diese Vorstellung erscheint um so mehr berechtigt, als durch zwei Arbeiten von Turner[1]) und von Loomis und Fuller[2]) wahrscheinlich gemacht wird, daß auch die Wirkung eines Fremdgases nach der Vorstellung von Franck und Grotrian[3]) mindestens zum Teil in einer Art Prädissoziation besteht, daß also Stöße zum Zerfall der Moleküle führen können.

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann man aus den Messungen leicht die Änderung des Wirkungsquerschnitts berechnen, die ein Molekül bei Einschalten des Magnetfeldes erleidet. Bei der Ableitung der S—V-Beziehung kommt man auf folgende Gleichung:

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{k_z}{k_s}},$$

wobei J und J_0 die oben angegebenen Bedeutungen der Intensitäten mit und ohne auslöschende Stöße haben, k_s die Zahl der Ausstrahlungen pro Sekunde im Vakuum, $T = 1/k_s$ die Vakuumlebensdauer, k_z die Zahl der vernichtenden Stöße pro Sekunde, also $T = 1/k_z$ die Stoßzeiten sind. Die Stoßzeit wird nach Stern und Volmer angesetzt zu

$$T = a/p.$$

Diese Gleichung ergibt sich aus der Gastheorie, der man entnimmt:

$$T = \frac{l}{v} \quad \text{und} \quad p = \frac{m v^2}{4 \pi \sigma^2 l},$$

wobei l die mittlere freie Weglänge, v die $\sqrt{\ }$ aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat, σ der Wirkungsquerschnitt ist.

Man bekommt also

$$a = \frac{m v}{4 \pi \sigma^2}$$

---

[1]) L. A. Turner, Phys. Rev. (2) **38**, 574, 1931.
[2]) F. W. Loomis u. H. Q. Fuller, ebenda (2) **39**, 180, 1932.
[3]) l. c.

und die S—V-Kurvenform

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{T}{a} p} = \frac{J_0}{1 + k p},$$

worin schließlich

$$k = \frac{T \cdot 4 \pi \sigma^2}{m v} = C \sigma^2$$

ist. Führt man die Abweichung des aus den Anfangsintensitäten mit und ohne Magnetfeld berechneten k_{Th} von dem gemessenen k_m auf den veränderten Stoßquerschnitt zurück, so ergibt sich das Verhältnis des geänderten (σ_m) zu dem ungeänderten Querschnitt (σ) als das Verhältnis der Wurzeln aus den beiden Konstanten k_{Th} und k_m, und unter Benutzung der Zahlen:

$$\sqrt{\frac{k_m}{k_{Th}}} = \frac{\sigma_m}{\sigma} = \frac{1{,}28}{1}.$$

Wegen der benutzten Anregung mit weißem Licht stellt eine solche Aussage natürlich nur einen groben Mittelwert dar, der unter anderem auch von der spektralen Empfindlichkeit des Auges des Beobachters abhängen muß. Saubere Ergebnisse lassen sich nur mit monochromatischer Anregung und spektraler Zerlegung gewinnen, wobei der Arbeitsaufwand ein sehr viel größerer sein würde. Solche Versuche sind in Aussicht genommen worden.

Es wurde nebenbei die Frage untersucht, ob beim Jod nur auslöschende oder vielleicht auch überführende Stöße der Jodmoleküle untereinander vorkommen, wie man sie vom Zusammenstoß von Jod mit Edelgasen her kennt. Bei solchen Stößen wird ein Teil der Anregungsenergie in kinetische Energie der Stoßpartner umgewandelt, der Rest in Form von röterem Licht ausgestrahlt. Würde das beim Jod auftreten, so müßte man ein Überwiegen des röteren Teils des Spektrums bei Erhöhung des Joddrucks erwarten. Man hat, um das zu untersuchen, nur das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten durch ein rotes und ein zu diesem komplementäres grünes Filter bei verschiedenen Joddrucken zu bestimmen. Bei diesem Versuch ergab sich ein Überwiegen des roten Teils des Spektrums gegen den grünen bei höheren Joddrucken. Bei eingehenderer Untersuchung stellte sich jedoch heraus, daß dieser Effekt durch die für den roten Teil des Spektrums im Vergleich zum grünen viel geringere Absorption und Reabsorption zustande kam.

Messungen an Jod mit Fremdgasen.

Sauerstoff. Die Auslöschungskurven für Jod durch Sauerstoff mit und ohne Magnetfeld lassen sich ziemlich gut durch S—V-Kurven darstellen. Sie wurden bei einem Joddruck von 0,17 mm Hg aufgenommen. Der Joddruck wurde durch ein Wasserbad in einem Dewargefäß konstant gehalten, in das das Ansatzrohr des Fluoreszenzgefäßes eintauchte (vgl. Fig. 1). Die Auslöschungskonstanten ergaben sich zu

$$k = 0{,}633,$$
$$k_m = 0{,}531.$$

Der Term c, der sich aus den Intensitäten ohne Sauerstoff ergibt ($c = 0{,}29$), ist wie bei der Messung an reinem Jod größer als der, der sich aus den beiden Abfallkonstanten k, k_m errechnen läßt ($c = 0{,}19$). Es ist also wieder die magnetische Auslöschung bei hohen Drucken zu groß gegenüber der bei kleinen Drucken.

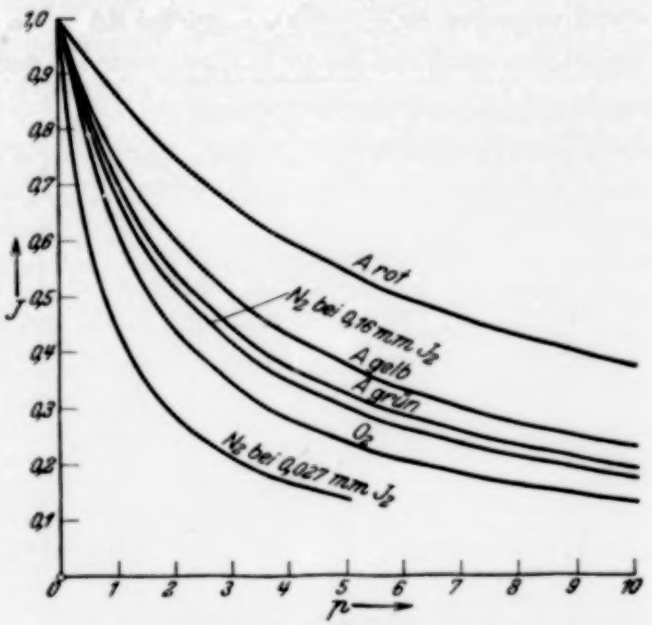


Fig. 4. Auslöschung der Jodfluoreszenz durch verschiedene Fremdgase (Joddruck 0,16 mm). Man beachte die verschieden starke Auslöschung durch Stickstoff bei verschiedenen Joddrucken sowie die Unterschiede bei Argon für die verschiedenen Filterfarben.

Aus der bekannten Auslöschungskurve für reines Jod lassen sich jetzt die spezifischen Konstanten für Sauerstoff, auf den Joddruck 0 reduziert, berechnen [Gleichung (3′)]:

$$k_F = 2{,}03,$$
$$k_{F\,m} = 1{,}36.$$

Die Darstellung durch S—V-Kurven gibt aber die Resultate insofern noch nicht gut wieder, als die Differenzkurve $\frac{J - J_m}{J}$ aus den Meßwerten selbst und aus den durch die Konstanten k festgelegten Kurven verschieden herauskommt. Abweichungen, die so klein sind, daß man sagen würde, die S—V-Beziehung sei an der einzelnen Kurve gut erfüllt, äußern sich in der Differenzkurve naturgemäß noch sehr stark. Es wird deshalb zu jeder Messung auch noch die aus den Messungen sich ergebende Differenz-

kurve gebracht (Fig. 5). Die gestrichelte Kurve in den Figuren gibt die Kurve an, die man erhielte, wenn das Magnetfeld sich genau wie ein Fremdgas verhielte (c aus den Intensitäten beim Fremdgasdruck 0 berechnet).

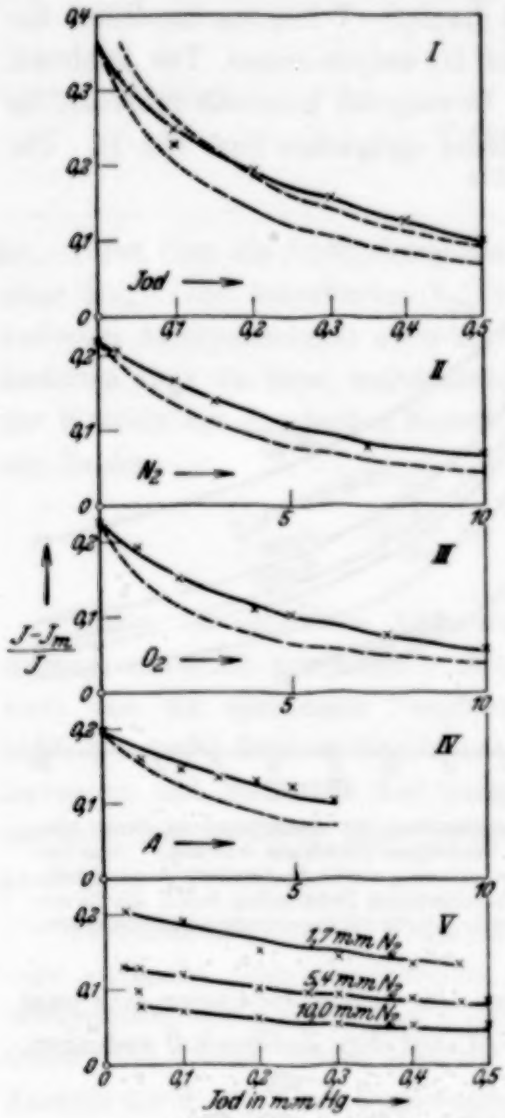


Fig. 5. Relative magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz. × und ausgezogen die gemessenen Kurven, gestrichelt die theoretischen Kurven, I für reines Jod, II, III, IV für Stickstoff, Sauerstoff, Argon bei konstantem Joddruck, V für variierten Joddruck bei drei konstanten Stickstoffzusätzen. Die theoretische Kurve ist in I an zwei verschiedenen Stellen mit der gemessenen zum Schnitt gebracht.

Stickstoff. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der Auslöschung durch Stickstoff. Bei Stickstoff wurden zwei Paar Kurven für 0,16 und 0,027 mm Joddruck gemessen. Beide lassen sich durch S—V-Kurven ziemlich schlecht darstellen, die Abweichungen sind deutlich systematischer Natur. Das gilt sowohl für die Kurven ohne als auch für die mit Magnetfeld. Deswegen läßt sich hier eine Betrachtung über die magnetische Auslöschung mit Hilfe der spezifischen Konstanten schlecht anstellen. Für die mit hohem Joddruck aufgenommene Kurve ohne Magnetfeld liegt die Abfallkonstante bei $k = 0{,}455$ bis $0{,}480$. Reduziert auf den Joddruck 0 ergibt das $k_p = 1{,}42$ bis $1{,}50$.

In der Fig. 5 ist die aus der Auslöschung beim Stickstoffdruck 0 berechnete Kurve wie bei Sauerstoff gestrichelt eingetragen, sie liegt auch hier tiefer als die gemessene Kurve $\frac{J-J_m}{J}$. Die Abweichungen in den spezifischen Konstanten sind bei der bei niedrigem Joddruck aufgenommenen Kurve noch größer, es ist

$$k = 1{,}14 \text{ bis } 1{,}33.$$

Auf Joddruck 0 reduziert gibt das

$$k_p = 1{,}54 \text{ bis } 1{,}80.$$

Man ersieht aus der Verschiedenheit dieser Zahlen die schlechte Übereinstimmung der Kurvenform mit der von der Theorie geforderten. Die Ab-

weichungen sind systematischer Natur: Zur Darstellung der Messungen bei höheren Stickstoffdrucken braucht man die größeren Abfallkonstanten, die Kurve liegt dort tiefer, als man nach dem Anfangsverlauf bei kleinen Drucken erwarten sollte.

Eine Erklärungsmöglichkeit dafür wäre, daß durch den Fremdgaszusatz die Absorption und Reabsorption geändert würde. Nach den Ergebnissen von Loomis und Fuller[1]) erscheint ein solcher Effekt auch durchaus denkbar. Um die Möglichkeit zu untersuchen, wurde eine Messung der Absorption und Reabsorption für Fremdgas und verschiedene Joddrucke vorgenommen. Es ergab sich aber eine innerhalb der Fehlergrenzen und innerhalb des untersuchten Druckbereichs gleiche Absorption und Reabsorption mit und ohne Fremdgas.

Argon. Für die Messung der Auslöschung durch Argon wurden verschiedene Vorsatzfilter benutzt, da bekannt ist, daß Edelgase außer auslöschenden auch noch überführende Stöße haben können, man also für den roten Teil (vgl. S. 98) des Spektrums einen anderen Verlauf der Auslöschung erwarten muß als für den grünen. Es wurde mit einem Grünfilter (Schott F 22396), dem auch für alle anderen Messungen verwendeten Gelbfilter und einem Rotfilter (Schott F 21205) gemessen[2]). Die benutzten Rot- und Grünfilter sind für die Jodfluoreszenz praktisch komplementäre Filter, d. h. daß man durch beide zugleich die Fluoreszenz nicht mehr sehen kann. Die Meßgenauigkeit mit rotem und grünem Filter war wegen der geringen Helligkeit nicht groß genug, um über die magnetische Auslöschung genauere Angaben machen zu können, jedoch besteht Grund, anzunehmen, daß die prozentische Auslöschung für die drei Farben gleich ist. Das ist deswegen verwunderlich, weil die Abfallkonstanten, die sich für die drei Farben ergeben, durchaus verschieden sind. Man erhält die Konstanten der Kurven ohne Magnetfeld für Argon

$$\begin{aligned} &\text{Rot} \quad k = 0{,}168, \quad k_F = 0{,}531, \\ &\text{Gelb} \quad k = 0{,}333, \quad k_F = 1{,}05, \\ &\text{Grün} \quad k = 0{,}416, \quad k_F = 1{,}31. \end{aligned}$$

In den Diagrammen der Auslöschung durch Magnetfeld liegt wieder die theoretische Kurve unterhalb der gemessenen. (Die Kurve der magnetischen

[1]) l. c.

[2]) Für die freundliche Unterstützung bei den Messungen im Rot, die ich meiner Rot-Grünblindheit wegen nicht ausführen konnte, danke ich cand. phil. A. F. Turner auch hiermit herzlichst.

Auslöschung entstammt einer zweiten Messung, die nur bis 6 mm Argondruck geführt wurde).

Aus den weiter unten mitgeteilten Meßergebnissen wird sich noch deutlicher zeigen, daß man mit der Umrechnung der gemessenen Abfallkonstanten k auf Joddruck 0 Fehler begeht. Das geht schon deutlich aus den beiden Messungen an Stickstoff hervor, die bei zwei verschiedenen Stickstoffdrucken angestellt sind und bei denen sich verschiedene Konstanten k_p ergeben. Die so berechneten Konstanten sind also nur als eine Annäherung zu betrachten.

Aus den bis jetzt mitgeteilten Messungen geht hervor, daß sich die magnetische Auslöschung zu der Stoßauslöschung des Jods und der Fremdgaszusätze nicht so addiert, als verhielte sich ein konstantes Magnetfeld wie ein konstanter Fremdgaszusatz. Die Darstellung der Meßresultate ist oft nur unbefriedigend durch S—V-Funktionen zu bewerkstelligen, was teils an systematischen Abweichungen liegt, teils auch von der Meßungenauigkeit herrühren mag. Jedenfalls erhält man, wenn man das bei jeder Messung erhaltene Kurvenpaar durch S—V-Funktionen darstellt, aus der Differenz dieser beiden Kurven einen anderen Verlauf der magnetischen Auslöschung $\frac{J - J_m}{J}$, als wenn man dieselbe aus den beiden (nicht S—V-) Kurven abliest, die sich den gemessenen Punkten am besten anschmiegen.

Man kann jedoch eine Betrachtung anstellen, die von der Form der Abfallkurven weitgehend unabhängig ist: Wenn das Magnetfeld die Auslöschung dadurch bewirkt, daß es eine Prädissoziation erzeugt (die also die mittlere Lebensdauer der Moleküle herabsetzt, und deren Wirksamkeit durch eine anderswie erzeugte Änderung der Lebensdauer beeinflußt werden muß), dann muß die Änderung der magnetischen Auslöschung immer gleich sein, wenn man die Intensität, d h. die mittlere Lebensdauer, sei es durch Erhöhung des Joddrucks, sei es durch Fremdgas, um den gleichen Bruchteil schwächt. Es ergibt sich, daß bei gleicher Schwächung durch Sauerstoff und durch Stickstoff (und auch bei Argon durch das gelbe Filter beobachtet, worauf aber wegen der Überführung nach Rot kein großer Wert zu legen ist), die magnetische Schwächung um den gleichen Bruchteil, daß sie aber bei Joddruckerhöhung weit stärker zurückgeht: Schwächt man die Intensität beim Joddruck 0,16 mm durch Stickstoff auf die Hälfte, dann ändert sich die magnetische Auslöschung um 27%, bei der Schwächung der Intensität durch Sauerstoff um den gleichen Bruchteil ändert sich die magnetische Auslöschung um 26%, bei Schwächung

durch Argon um 27%, dagegen bei Schwächung durch Joddruckerhöhung um 40%.

Das Ergebnis bedeutet also, wenn man die Vorstellung von der Prädissoziation beibehalten und annehmen will, daß das Aufheben des Auswahlverbots durch das Magnetfeld auch die Stoßradien ändert, das Folgende: Es werden die Stoßradien verschiedener Gase verschieden stark geändert. Am schwächsten ist die Änderung bei Zusammenstößen der Jodmoleküle untereinander, bei Zusammenstößen zwischen Jod und Fremdgasmolekülen sind die Stoßradien stärker verändert.

Messungen bei konstantem Fremdgasdruck.

Bei dem Versuch der Darstellung der Messungen, die mit konstantem Fremdgaszusatz, also mit abgeschmolzenen Gefäßen und mit verändertem Joddampfdruck angestellt wurden, durch S—V-Kurven ergaben sich noch weit größere Schwierigkeiten als bei den bisher erwähnten Messungen. Die oben mitgeteilten systematischen Abweichungen zeigten sich hier noch deutlicher. Um die Abweichungen besser erfassen zu können, wurde folgendes Verfahren zur Auswertung der Kurven benutzt: Aus den gemessenen Intensitäten und den dazugehörigen Joddrucken wurde die molekulare Intensität errechnet und gegen den Joddruck aufgetragen wie bei der Messung an reinem Jod. Durch die Punkte wurde eine möglichst gut anliegende Kurve gezeichnet. Aus dieser Kurve wurden geeignete, also graphisch ermittelte Werte entnommen und (vgl. S. 95) auf Absorption und Reabsorption korrigiert. Mit den so korrigierten Intensitäten wurde eine Kurve $1/J$ gegen den Joddruck aufgetragen. Erfüllen die Messungen die S—V-Beziehung, dann müssen diese Kurven gerade Linien sein:

$$J = J_0 \frac{1}{1 + k \cdot p}; \qquad \frac{1}{J} = \frac{1}{J_0}(1 + k \cdot p) = \frac{1}{J_0} + \frac{k}{J_0} \cdot p.$$

Durch Extrapolation auf den Joddruck 0 läßt sich J_0, k durch die Neigung der Geraden, wobei der Tangens der Neigung dividiert durch J_0 die Konstante k ergibt, bestimmen.

Wenn das Magnetfeld wie eine zugesetzte Fremdgasmenge wirken soll, so müssen die beiden sich ohne und mit Feld ergebenden Geraden parallel laufen, da sowohl J_0/J_{0m} wie k/k_m im Verhältnis $1/1 + c$ zueinander stehen sollen [Gleichung (4)].

Aus den gemessenen Kurven von Jod allein und von Jod mit Fremdgasen sollten sich die Kurven mit Fremdgas und variablem Joddruck berechnen lassen (vgl. S. 93). Es zeigt sich jedoch, daß das wegen der

erwähnten systematischen Abweichungen unmöglich ist (vgl. Tabelle am Schluß). Es wurden Kurven mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Argonzusatz gemessen. Die Argonmessungen wurden mit den drei oben erwähnten Farbfiltern gemacht. Das Resultat dieser Messungen war folgendes:

Bei den mit kleinen Zusätzen von Sauerstoff und Stickstoff aufgenommenen Kurven scheint die S—V-Beziehung gut erfüllt. Man erhält ohne und mit Magnetfeld je eine gute Gerade, aus der man die Abfallkonstanten k und k_m ablesen und mit den theoretisch zu erwartenden

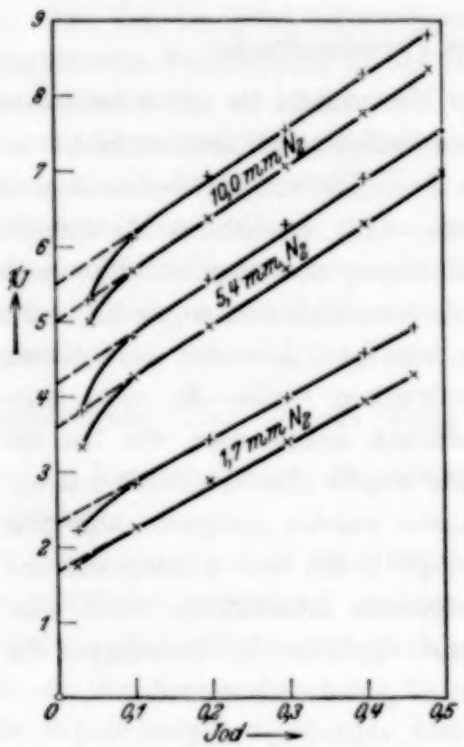


Fig. 6. Messungen der Molekularintensität von Jod bei variierten Joddrucken und verschiedenen konstanten Stickstoffzusätzen.

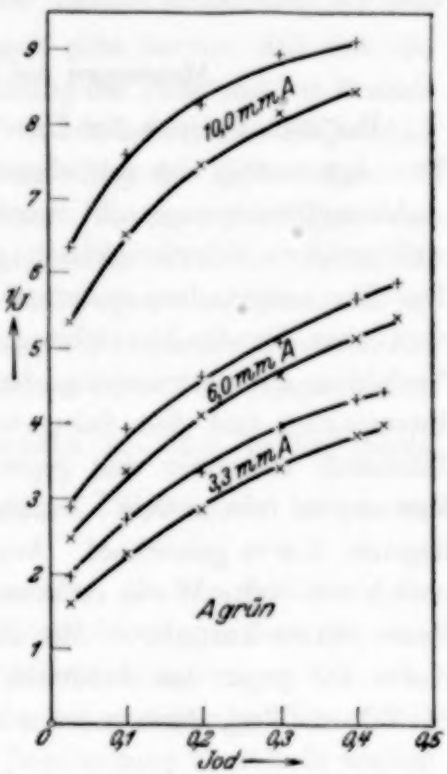


Fig. 7. Messungen an Jod bei verschiedenen Argonzusätzen, durch ein grünes Farbfilter beobachtet.

vergleichen kann. Anders wird es jedoch bei größeren Fremdgaszusätzen. Dort treten bei den kleineren Joddrucken Abweichungen von der Geradlinigkeit auf in dem Sinne, daß die Intensitäten bei kleinen Joddrucken im Verhältnis zu denen bei großen Drucken zu groß sind. Diese Abweichungen sind bei den mit Magnetfeld aufgenommenen Messungen noch größer als bei denen ohne Feld. (Als Beispiele seien die mit Stickstoff und Argon grün gemessenen Kurven wiedergegeben.)

Die Konstanten k in der Tabelle sind dadurch gewonnen, daß die durch die Punkte bei höherem Joddruck gelegte Gerade ohne Rücksicht auf die

Abweichungen bei kleinen Drucken extrapoliert wurde. Da diese Abweichungen bei größeren Fremdgaszusätzen größer werden, so ist anzunehmen, daß auch bei kleineren Fremdgaszusätzen und bei noch kleineren Joddrucken als den hier untersuchten solche Abweichungen auftreten. Diese Extrapolation hat also keinen physikalischen Sinn und kann nur die Kurvenform bei höheren Joddrucken charakterisieren.

Die mit Argonzusatz aufgenommenen Kurven sind in der Regel gar keine Geraden. Nur die mit 3,3 mm Argon und gelbem Filter aufgenommene Kurve scheint einigermaßen gerade, die mit 6 mm Argon und gelbem Filter gemessenen Kurven haben bei den letzten Punkten schon sehr starke Abweichungen und die bei 10 mm aufgenommenen zeigen überall starke Krümmung.

Man könnte glauben, daß diese Abweichungen durch verkehrte Korrektur auf Absorption und Reabsorption verursacht wären. Wie oben erwähnt, ergibt sich aber auch mit Stickstoffzusatz die gleiche Korrektur wie bei reinem Jod. Mit Argonzusatz wurde die Korrektur nicht gemessen. Jedoch sieht man leicht, daß die Krümmung bei den Argonkurven nicht durch falsche Korrektur entstanden sein kann. Trägt man nämlich die unkorrigierte Kurve $1/J$ auf, so ergibt sie sich auch als nach der Druckachse zu konkav, während die unkorrigierte Kurve nach der Druckachse zu konvex sein sollte, da die Korrektur eine Streckung der rohen Kurve bewirkt. Selbstverständlich wurden die für die verschiedenen Filterfarben verschieden starken Korrekturen verwendet; für die roten Teile des Spektrums ist diese Korrektur viel geringer (s. S. 95).

Die mit Magnetfeld gemessenen, als $1/J_m$ aufgetragenen Messungen laufen bei höheren Joddrucken den ohne Feld gemessenen parallel. Bei kleineren Drucken nähern sich jedoch regelmäßig die beiden Kurven $1/J$ und $1/J_m$. Dieses Ergebnis liegt in dem gleichen Sinne wie das der vorher mitgeteilten Messungen an reinem Jod wie an konstantem Jod und variiertem Fremdgasdruck: Im Verhältnis zu der bei niedrigen Drucken herauskommenden magnetischen Auslöschung ist die sich bei hohen Drucken ergebende zu groß; es ergibt sich also immer eine Vergrößerung des wirksamen Stoßradius durch das Magnetfeld.

Die Messungen an Argon waren nicht genau genug, um über die magnetische Auslöschung viel sagen zu können. Die Punkte liegen für rotes, grünes und gelbes Filter bei allen Kurven unsystematisch über- und untereinander. Daraus kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß die magnetische Auslöschung für alle drei Farben gleich ist (vgl. S. 101). Das würde bedeuten, daß trotz des verschiedenen Verlaufs der Auslöschungs-

kurven für die verschiedenen Farben die Lebensdauer der Jodmoleküle für die verschiedenen Farben gleich ist. Da aber nach der Ableitung der Formel von Stern und Volmer der Abfall der Kurven durch die Änderung der Lebensdauer bewirkt wird, so steht man hier vor dem Widerspruch, daß sich aus dem Verlauf der Auslöschungskurven durch Argon eine für die drei Farben verschiedene, aus der von Argon + Magnetfeld eine für die drei Farben gleiche Lebensdauer ergibt. Man kann vielleicht in der bei Edelgasen auftretenden Überführung eine Erklärung dafür finden. Die geringere Schwächung der „roten" Kurve kann auch daher kommen, daß durch die Zusammenstöße die Moleküle vom grünen in den roten Teil des Spektrums überführt werden, daß also der rote Teil des Spektrums bei wachsendem Argondruck stärker angeregt wird. Allerdings müßte dann die Auslöschungskurve eine andere Form haben, man zeigt leicht durch einen dem Stern-Volmerschen analogen Gedankengang, daß die Kurve die Form

$$J = J_0 \frac{1 + b \cdot p}{1 + k\,p}$$

haben müßte. Nun erfüllt die Kurve für Argon rot die $S - V$-Beziehung recht gut, so daß von der anderen Kurvenform keine Andeutung zu sehen ist. Diese ganzen Fragen bedürfen zu ihrer Klärung noch genauerer Messungen.

Die Tabelle gibt für die Messungen mit Stickstoff und Sauerstoff einen Vergleich der Werte k, wie sie sich aus den Messungen und aus der Theorie ergeben und im übrigen eine Zusammenstellung der Resultate,

Zusammenstellung der Resultate.

Messungen an	k		
	Gemessen	Auf Joddruck 0 reduziert	Nach S–V berechnet
Jod	13,—	13,—	—
N_2 bei 0,16 mm Jod	0,455 → 0,48	1,42 → 1,50	—
N_2 „ 0,027 „ Jod	1,14 → 1,33	1,54 → 1,80	—
O_2 „ 0,16 „ Jod	0,633	2,03	—
Ar „ grün	0,416	1,31	—
Ar „ gelb	0,333	1,05	—
Ar „ rot	0,168	0,53	—
Jod + 1,2 mm O_2 .	5,25 → 5,78	—	3,74
Jod + 2,7 „ O_2 .	3,38	—	2,37
Jod + 4,— „ O_2 .	1,48	—	1,41
Jod + 7,6 „ O_2 .	0,96	—	0,79
Jod + 1,7 „ N_2 .	3,56 → 4,—	—	3,78
Jod + 5,4 „ N_2 .	1,86	—	1,46
Jod + 10,— „ N_2 .	1,37	—	0,83

soweit sie sich überhaupt durch Zahlen fassen lassen. (Das k_F für Stickstoff wurde für die Berechnung zu $k_F = 1{,}56$ angenommen, als vernünftiges Mittel aus den vier vorhandenen Werten). Es zeigt sich an den Messungen an Jod mit konstantem Fremdgaszusatz, daß die theoretischen Werte für k im allgemeinen niedriger liegen als die gemessenen. Das würde bedeuten, daß sich die Stoßwirkungen von Jod und Fremdgas nicht einfach addieren, sondern daß, ähnlich wie es sich beim Zusammenwirken von Jod und dem Magnetfeld ergeben hat, das Zusammenwirken eine stärkere Auslöschung ergibt als aus den Einzelwirkungen zu erwarten ist. Der Abfall der Intensität ist bei kleinen Joddrucken noch steiler als bei großen, die Verkoppelung zwischen den Stoßwirkungen von Jod und Fremdgas bei kleinen Joddrucken noch stärker als bei großen. Aus sämtlichen Messungen ergibt sich also, daß die $S - V$-Beziehung in bezug auf das Zusammenwirken verschiedener die Fluoreszenz auslöschender Einflüsse nie erfüllt ist, es ergibt das Zusammenwirken immer eine stärkere Auslöschung als man aus den Einzelwirkungen erwarten sollte.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Dr. P. Pringsheim hin unternommen, dem ich dafür und für sein stetes Interesse auch hier herzlichst danken möchte.

Ein Verfahren zur Trennung von gasförmigen Isotopengemischen und seine Anwendung auf die Isotopen des Neons.

Von **G. Hertz** in Berlin.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1932.)

Das Verfahren benutzt die Diffusion durch eine poröse Wand ins Vakuum. Es ermöglicht die gleichzeitige Wirksamkeit einer großen Zahl von Diffusionszellen und damit eine weitgehende Entmischung eines Isotopengemisches in einem einzigen Arbeitsgang. Die ausgeführte Apparatur, welche 24 Pumpen und 48 Tonrohre enthält, ergibt bei einmaliger Anwendung auf die Isotopen des Neons in wenigen Stunden eine Änderung des Isotopenverhältnisses um nahezu den Faktor 8. Durch wiederholte Anwendung ist eine weitergehende Trennung möglich. Es werden Massenspektrogramme und optische Spektren von Neon-Isotopengemischen verschiedener Zusammensetzung reproduziert.

Das im folgenden beschriebene Verfahren zur Trennung von Isotopengemischen benutzt die Diffusion durch eine poröse Wand ins Vakuum, wie sie zuerst von Aston und seither verschiedentlich, vor allem von Harkins und seinen Mitarbeitern zu diesem Zwecke verwandt worden ist[1]). Da die Diffusionsgeschwindigkeiten für verschiedene Gase sich wie die Wurzeln aus den Molekulargewichten verhalten, so ergibt ein einmaliger Diffusionsvorgang im Falle der Isotopen nur eine sehr geringfügige Änderung des Konzentrationsverhältnisses. Dementsprechend ist bisher eine eigentliche Trennung der Isotopen noch nicht erreicht worden, sondern nur eine verhältnismäßig kleine Änderung des Verbindungsgewichtes, welche bei den Versuchen von Harkins im Falle des Chlors den Betrag von 0,1 erreichte.

Um in kurzer Zeit bereits eine weitgehende Entmischung zu erreichen, war es nötig, eine große Zahl von Diffusionszellen gleichzeitig arbeiten zu lassen. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Apparatur aus einer Reihe von Trennungsgliedern zusammengesetzt wurde, von welchen jedes einzelne die Eigenschaft hat, ein ihm in stetigem Strome zugeführtes Gasgemisch in zwei gleiche Teilströme von verschiedener Zusammensetzung zu zerlegen. Als solches Trennungsglied kann im einfachsten Falle ein Rohr mit

[1]) F. W. Aston, Phil. Mag. **39**, 449, 1920; W. D. Harkins u. R. E. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 53, 1916; W. D. Harkins u. C. E. Broeker, Nature **105**, 230, 1920; J. N. Brönsted u. G. v. Hevesy, ZS. f. phys. Chem. **99**, 189, 1921; W. D. Harkins u. A. Hayes, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1803, 1921; R. S. Mulliken, ebenda **45**, 1592, 1923; W. D. Harkins u. F. A. Jenkins, ebenda **48**, 58, 1926; D. D. Harkins u. B. Mortimer, Phil. Mag. **6**, 601, 1928.

poröser Wand dienen (im folgenden kurz als Tonrohr bezeichnet), wie es in Fig. 1 dargestellt ist. Bei A trete das aus zwei Bestandteilen bestehende Gasgemisch ein. Ein Teil diffundiert durch die Wand des Rohres und wird bei B durch eine Pumpe abgesaugt, welche das Vakuum in dem das Tonrohr umgebenden Raum aufrecht erhält. Der Rest des Gasgemisches fließt bei D ab. Sorgt man dafür, daß gerade die Hälfte des bei A eintretenden Gases bei B abgesaugt wird, so wird der eintretende Gasstrom in zwei Teilströme zerlegt, von denen der bei B austretende an dem leichteren Bestandteil, der bei D austretende an dem schwereren Bestandteil angereichert ist. Ein Nachteil dieser einfachsten Anordnung ist, daß sich das Gemisch im Inneren des Tonrohres bereits so stark an dem schwereren Bestandteil anreichert, daß das am linken Ende des Rohres durch die

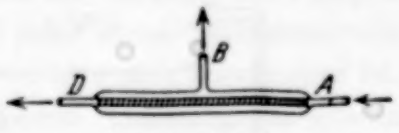


Fig. 1.

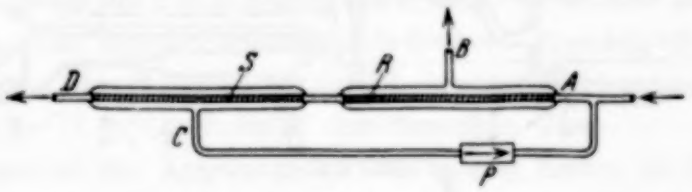


Fig. 2.

Wand diffundierende Gemisch wieder ungefähr dieselbe Zusammensetzung hat wie das ursprüngliche. Es wurde daher ein Trennungsglied benutzt, wie es schematisch in Fig. 2 dargestellt ist. Hier strömt das Gemisch nacheinander durch zwei Tonrohre. Nur das durch die Wand des ersten Tonrohres diffundierte Gas wird bei B als der an dem leichteren Bestandteil angereicherte Teilstrom abgesaugt. Das restliche Gasgemisch strömt zwecks weiterer Anreicherung an dem schwereren Bestandteil durch das Tonrohr S und tritt als zweiter Teilstrom bei D aus. Das durch das Tonrohr S hindurchdiffundierte Gas wird bei C durch die Pumpe P abgesaugt und wieder nach A zurückgeführt, wo es erneut in den Strom eintritt.

Derartige Trennungsglieder können nun in beliebiger Zahl nebeneinander geschaltet werden, derart, daß jedes Trennungsglied von seinen beiden Nachbarn Gas empfängt und die beiden Teilströme, in welche es das ihm zugeführte Gas zerlegt, wieder an die beiden Nachbarn abgibt. Fig. 3 zeigt das Schema einer aus vier Trennungsgliedern bestehenden Apparatur und gibt zugleich in $^1/_{10}$ natürlicher Größe ein Bild der Anordnung und der Abmessungen der Trennungsglieder bei der wirklich ausgeführten Apparatur von 24 Trennungsgliedern. Die einzelnen Trennungsglieder sind durch gestrichelte Linien gegeneinander abgegrenzt. Die

beim dritten Trennungsglied angeschriebenen Buchstaben entsprechen denen der Fig. 2. Das im dritten Trennungsglied bei A in das Tonrohr R

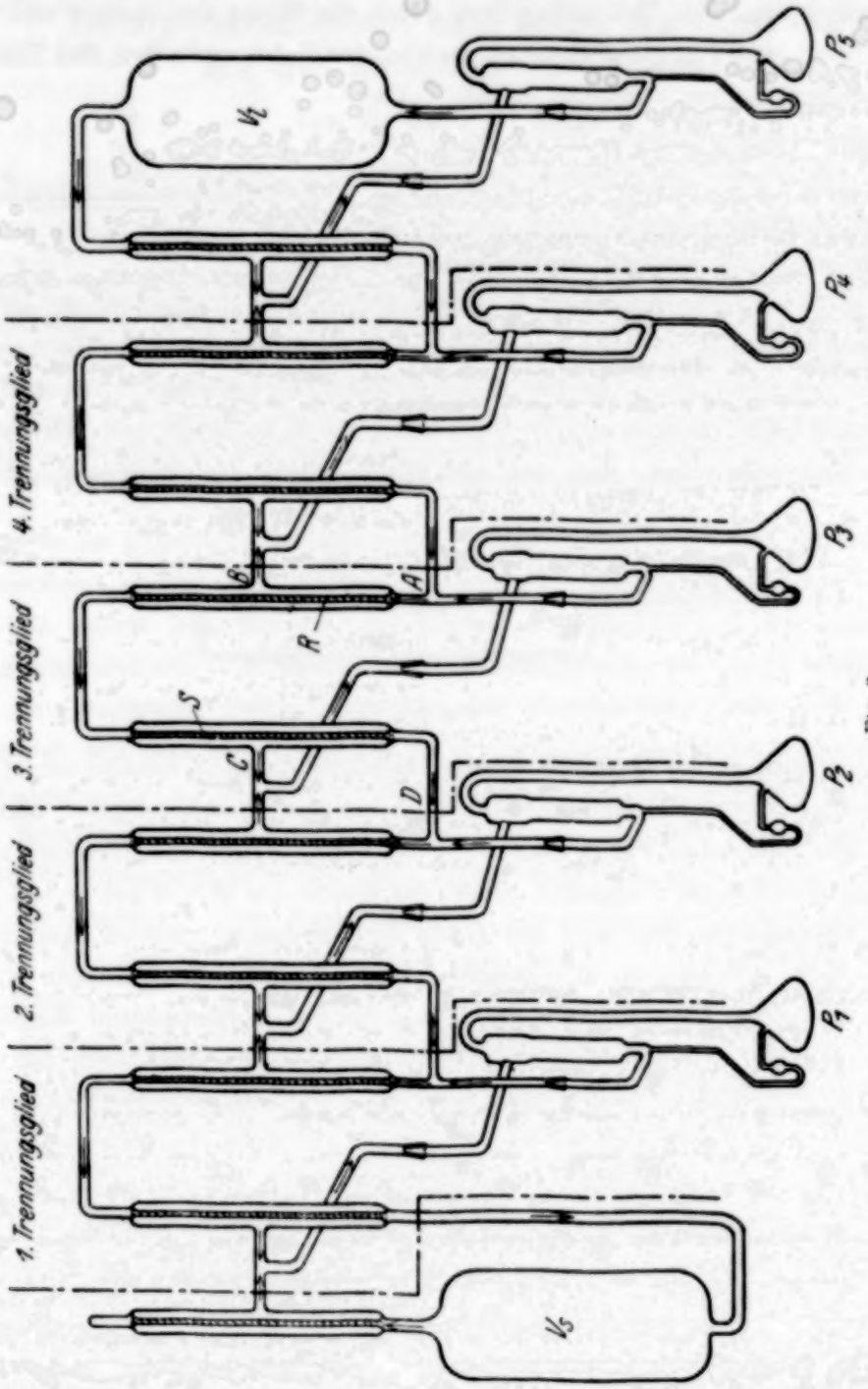


Fig. 3.

eintretende Gas wird zerlegt in einen am leichteren Bestandteil angereicherten Anteil, welcher bei B durch die Pumpe P_4 des rechts benachbarten vierten Trennungsgliedes abgesaugt wird, einen durch das Rohr S

hindurch diffundierten Anteil, welcher bei C abgesaugt und durch die Pumpe P_3 wieder nach A zurückgeführt wird, und einen am schwereren Bestandteil angereicherten Anteil, welcher bei D zum links benachbarten zweiten Trennungsglied abfließt. Irgendwelche Regelungsvorrichtungen sind nicht notwendig, vielmehr stellt sich unter der Wirkung der Pumpen von selbst der Strömungszustand so ein, daß jeder dieser Teilströme sehr nahezu ein Drittel des bei A in das Rohr R eintretenden Gasstromes ist. Da nämlich im stationären Zustande von einem Trennungsgliede zum nächsten genau soviel Gas strömen muß wie in der umgekehrten Richtung, so muß die bei A vom vierten Trennungsglied her dem dritten Trennungsglied zugeführte Gasmenge gerade gleich der bei B abgesaugten sein. Da sich der Druck und im Falle von Isotopengemischen auch die Zusammensetzung von einem Trennungsglied zum nächsten nur sehr wenig ändert, so muß die bei D zum zweiten Trennungsglied abfließende Menge ebenfalls sehr nahezu gleich der bei B abgesaugten sein. Diese aber ist wegen der gleichen Länge der Tonrohre wieder gleich der bei C abgesaugten und nach A zurückgeführten Menge, jeder der drei Teilströme enthält also der Menge nach $^1/_3$ des bei A in das Rohr R einströmenden Gases.

Der Abschluß der Apparatur an den beiden Enden ist in der Figur schematisch dargestellt. Da für die Endglieder weitere Nachbarglieder nicht mehr vorhanden sind, so wird hier das Gas, welches eigentlich an den nächsten Nachbar abgegeben werden sollte, durch ein Vorratsgefäß hindurch wieder zu dem Endglied zurückgeführt. Auf diese Weise wird die Ausbildung eines stationären Zustandes ermöglicht, welcher für das Verfahren wesentlich ist. Das Tonrohr links vom ersten Trennungsglied wirkt nicht als Trennungszelle, sondern bewirkt nur, daß das Gas mit der richtigen Geschwindigkeit durch das Endgefäß zirkuliert.

Zur weiteren Betrachtung der Wirkungsweise der Apparatur können wir von den Einzelheiten völlig absehen und nur davon Gebrauch machen, daß jedes Trennungsglied das ihm zugeführte Gas in zwei Anteile zerlegt, von denen der eine an dem leichteren, der andere an dem schwereren Bestandteil des Gemisches angereichert ist. Wie später gezeigt werden wird, unterscheiden sich diese beiden Anteile in dem Konzentrationsverhältnis ihrer Bestandteile um einen konstanten Faktor q, welcher beispielsweise im Falle des Neons den Wert 1,092 hat. In den Fig. 4 und 5 sind die einzelnen Trennungsglieder schematisch durch Quadrate dargestellt. Die Pfeile geben die Richtung der Strömung an. Jedes Trennungsglied empfängt von beiden Seiten Gas und gibt an die beiden Nachbarn die getrennten Anteile wieder ab. An den Enden strömt das Gas durch die Vorratsgefäße.

Zwei Fälle lassen sich ohne weiteres übersehen, nämlich der Anfangszustand beim Ingangsetzen der Apparatur und der stationäre Endzustand. Im Anfangszustand (Fig. 4) ist überall dasselbe Gemisch vorhanden. Infolgedessen verlaufen in sämtlichen Trennungsgliedern die gleichen Vorgänge. Jedes Trennungsglied gibt leichteres Gemisch an seinen rechten und schwereres an seinen linken Nachbar ab. In der Figur ist das leichtere Gemisch durch eine gestrichelte, das schwerere durch eine ausgezogene Linie markiert. Man erkennt, daß durch die ganze Apparatur zwei Ströme gegeneinander fließen, von denen der eine überwiegend den leichteren

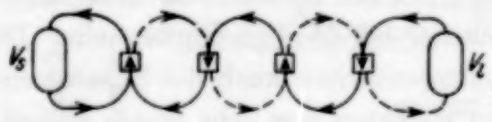


Fig. 4.

Fig. 5.

Bestandteil nach rechts, der andere überwiegend den schwereren nach links befördert. Dieser Zustand wird dadurch gestört, daß sich in den Endgefäßen die Konzentrationen ändern. Über schwer zu übersehende Zwischenzustände wird sich asymptotisch ein stationärer Endzustand einstellen. In diesem stationären Zustande muß auch für jeden einzelnen Bestandteil des Gemisches der Transport von Trennungsglied zu Trennungsglied gleich Null sein, d. h. es muß von einem Trennungsglied zum nächsten genau dasselbe Gemisch strömen wie in der umgekehrten Richtung. Da andererseits die Bedingung bestehen bleibt, daß die von einem Trennungsglied ausgehenden beiden Teilströme sich in ihrem Konzentrationsverhältnis um einen bestimmten Faktor q unterscheiden, so ergibt sich jetzt der durch Fig. 5 dargestellte Zustand. In dieser Figur ist das Konzentrationsverhältnis durch das Verhältnis von Strich und Zwischenraum in den die Strömung darstellenden Linien angedeutet. Die gesamte Strömung besteht jetzt aus einer Reihe von nebeneinander liegenden Kreisströmen, und das Konzentrationsverhältnis ändert sich von Kreisstrom zu Kreisstrom um den Faktor q. In den beiden Endgefäßen V_s und V_l befinden sich daher im stationären Endzustande Gasgemische, deren Konzentrationsverhältnisse sich bei einer aus m Trennungsgliedern bestehenden Apparatur um den Faktor q^m unterscheiden.

Für die praktische Durchführung des Verfahrens kam es vor allem auf die richtige Wahl der Tonrohre an. Ihre Oberfläche und Durchlässigkeit muß der Leistungsfähigkeit der benutzten Pumpen angepaßt sein. Ferner darf ihr innerer Durchmesser nicht zu groß sein, um ein radiales Konzentrationsgefälle im Inneren des Rohres zu vermeiden, und nicht zu klein,

damit sich kein zu großer Druckabfall infolge der Strömung durch das Rohr ergibt. Als vorzüglich geeignet erwiesen sich von der Steatit-Magnesia A.-G. hergestellte Rohre aus „Q 5-Masse", einer kaolinreichen Feinschamotte[1]). Die benutzten Rohre hatten eine Länge von 30 cm, einen inneren Durchmesser von 5 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Die Masse ist sehr feinporig und hat den sehr großen Vorteil, daß sich die Rohre mit Hilfe von Einschmelzglas in gewöhnliches Glas einschmelzen lassen. Als Pumpen wurden Quecksilberdampfstrahlpumpen Mod. I von Hanff & Buest benutzt. Diese Pumpen sind an einem Holzgestell befestigt. Die Diffusionsapparatur ist durch piceingekittete Schliffe mit den Pumpen verbunden und wird in der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise durch die Pumpen getragen. An den Enden ist durch geeignete Hahnverbindungen die Möglichkeit gegeben, für V_s und V_l wahlweise Behälter verschiedener Größe in die Endkreise einzuschalten. Außerdem sind Einrichtungen getroffen, um die Apparatur zu evakuieren und um das gewonnene Gas mit Hilfe einer Dampfstrahlpumpe und einer Töplerpumpe in Gefäße abzufüllen.

Nachdem Vorversuche mit Neon-Heliumgemischen an einer Apparatur von vier Trennungsgliedern günstig ausgefallen waren, wurde die Apparatur mit 24 Trennungsgliedern aufgestellt, und zwar in zwei parallelen Reihen von je 12 Gliedern, so daß die beiden Enden nahe beinander liegen. Die Pumpen werden mit Gas geheizt. Die Wasserkühlungen von je sechs Pumpen sind in Serie geschaltet. Eine Sicherheitsvorrichtung, wie sie von W. Pupp kürzlich beschrieben worden ist[2]), schaltet Gas und Wasser selbständig ab, sobald an der Kühlwasserversorgung etwas nicht in Ordnung ist oder der Druck in der Apparatur über 20 mm Hg steigt. Der Druck in der Apparatur beträgt in dem Endgefäß V_l normalerweise 10 mm Hg. Bei höherem Druck reicht die Pumpgeschwindigkeit einzelner Pumpen nicht mehr aus. Infolge des Druckabfalles in den stromdurchflossenen Rohren besteht zwischen V_l und V_s eine Druckdifferenz von 2,5 mm Hg.

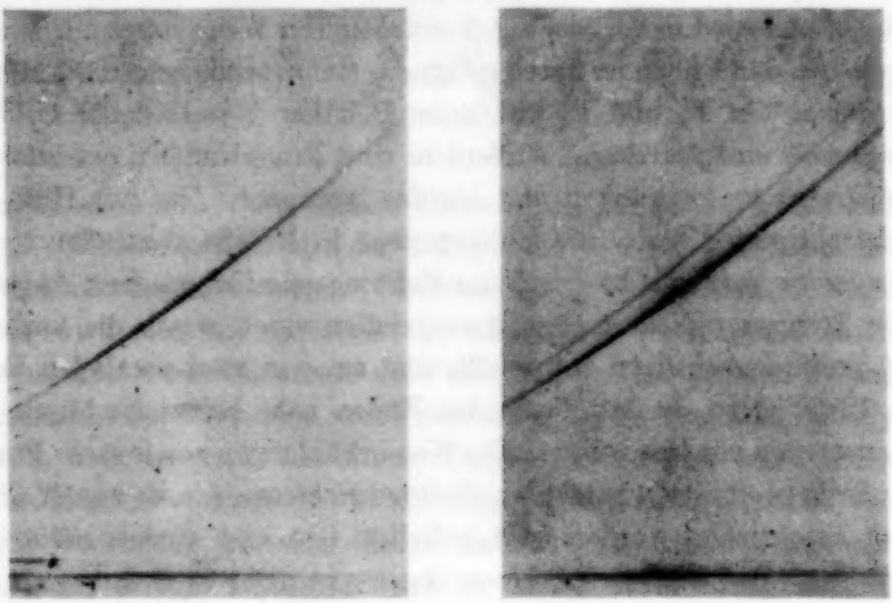
Zur Erprobung der Apparatur dienten Versuche mit Neon. Ausgangsmaterial war normales Neon-Heliumgemisch[3]). Da im stationären Zustande sich ein bestimmtes Verhältnis der Isotopenverhältnisse in den beiden Endgefäßen einstellt, so wird sich bei gleicher Größe der Gefäße in V_l ein Gemisch finden, welches dem ursprünglichen Gas gegenüber an dem

[1]) Für die freundliche Überlassung der benötigten Rohre sage ich der Steatit-Magnesia A.-G. meinen besten Dank.

[2]) W. Pupp, Phys. ZS. **33**, 530, 1932.

[3]) Neon-Heliumgemisch ist mir von der Linde-Gesellschaft und von der Griesheim-Autogen-Verkaufsgesellschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür ich meinen besten Dank sage.

leichteren Isotop angereichert ist, in V_s dagegen ein an dem schwereren angereichertes. Will man eine möglichst große Änderung des Isotopenverhältnisses gegenüber dem ursprünglichen erreichen, so muß man entweder V_s oder V_l möglichst groß wählen und das jeweils andere Gefäß klein. In dem großen Gefäß wird sich dann die Zusammensetzung nur sehr wenig ändern, und man erhält in dem kleinen eine Änderung des Isotopenverhältnisses um fast den ganzen Entmischungsfaktor der Apparatur. In Fällen, in welchen das eine Isotop nur in äußerst geringer Menge vorhanden ist, wie etwa beim Sauerstoff oder in noch höherem Maße beim Wasserstoff,



Neon 20. Neon 20 + Neon 22.

Fig. 6.

wird man die normale Zusammensetzung in dem einen Endgefäß dadurch aufrechterhalten müssen, daß man von außen dauernd frisches Gas durch das Endvolumen zirkulieren läßt.

Bei den ersten Versuchen mit Neon wurde für V_s zunächst ein aus sechs Glaskugeln zusammengesetzter Behälter von 30 Litern benutzt, für V_l ein solcher von 5 Litern. Nachdem die Apparatur mit Neon-Heiumgemisch gefüllt war, sammelte sich in V_l zunächst reines Helium. Nachdem auf diese Weise der größte Teil des Heliums entfernt war, wurde das 30 Liter-Gefäß als V_l geschaltet, als V_s dagegen wurde jetzt ein Volumen von etwa 400 cm³ benutzt. Nachdem die Apparatur in dieser Schaltung 8 Stunden in Betrieb war, wurde der Inhalt von V_s zur Untersuchung abgepumpt. (Spätere Versuche zeigten, daß der Endzustand bei dieser Größe von V_s

bereits nach 4 Stunden erreicht ist.) Um auch eine an dem leichteren Isotop angereicherte Fraktion zu erhalten, wurden dann die beiden Gefäße vertauscht. Nachdem das sich zunächst noch in V_1 sammelnde Helium abgepumpt war, wurde die Apparatur wieder 8 Stunden sich selbst überlassen und dann der Inhalt von V_1 entnommen.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung der so gewonnenen Fraktionen diente zunächst ein nach der Thomsonschen Parabelmethode arbeitender Massenspektrograph[1]). Fig. 6 zeigt nebeneinander die Massenspektrogramme der bei einmaliger Trennung in der soeben beschriebenen Weise erhaltenen Fraktionen. Auf dem der leichteren Fraktion ist das Isotop 22 nur noch äußerst schwach zu erkennen, während das der schwereren Fraktion beide Isotope in annähernd gleicher Intensität zeigt. Zum Vergleich zeigt Fig. 7 das Massenspektrogramm von normalem Neon.

Fig. 7. Normales Neon.

Zur quantitativen Bestimmung des Isotopenverhältnisses eignen sich die Massenspektrogramme wenig wegen der ungünstigen Form ihrer Schwärzungskurve. Bequemer ist im Falle des Neons die Beobachtung des optischen Spektrums, in welchem die Isotopenfeinstruktur von G. Hansen aufgefunden worden ist[2]). In den Fig. 8 bis 11 sind Ausschnitte aus den mit Hilfe eines Perot-Fabry-Etalons von 40 mm Plattenabstand aufgenommenen Spektren verschiedener Fraktionen reproduziert (6143 bis 6402 Å)[3]). Fig. 8 zeigt das Spektrum von normalem Neon. Die Isotopenfeinstruktur macht sich durch einen schwachen kurzwelligen Begleiter bemerkbar, welcher auf dem Photogramm nur bei den stärkeren Linien erkennbar ist. Fig. 9 zeigt das Spektrum einer Fraktion, bei welcher das Isotop 22 optisch nicht mehr nachweisbar ist, Fig. 10 das eines Gemisches, welches die beiden Isotopen in genau gleicher Menge enthält, Fig. 11 das eines Gemisches mit dem Isotopenverhältnis $Ne^{20} : Ne^{22} = 1 : 2{,}5$. Dieses

[1]) Der Massenspektrograph ist von Herrn Dipl.-Ing. H. Lukanow im Rahmen seiner Diplomarbeit gebaut worden.

[2]) G. Hansen, Naturwissenschaften **15**, 163, 1927.

[3]) Für die Aufnahme dieser Spektrogramme bin ich Herrn Dr. F. Houtermans zu Dank verpflichtet.

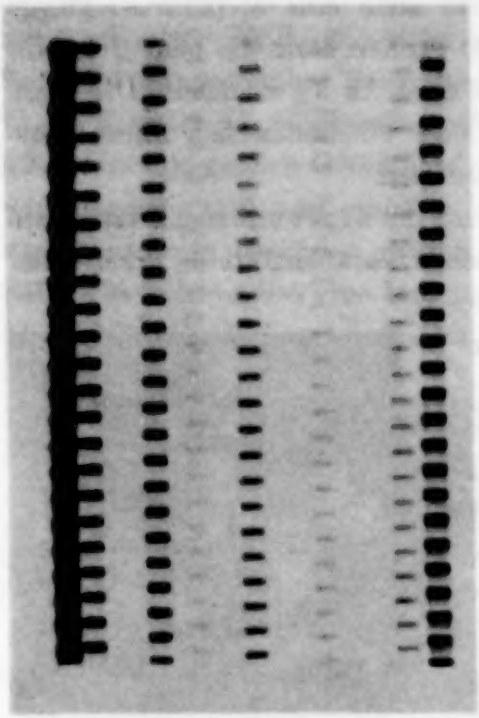


Fig. 8. Normales Neon.

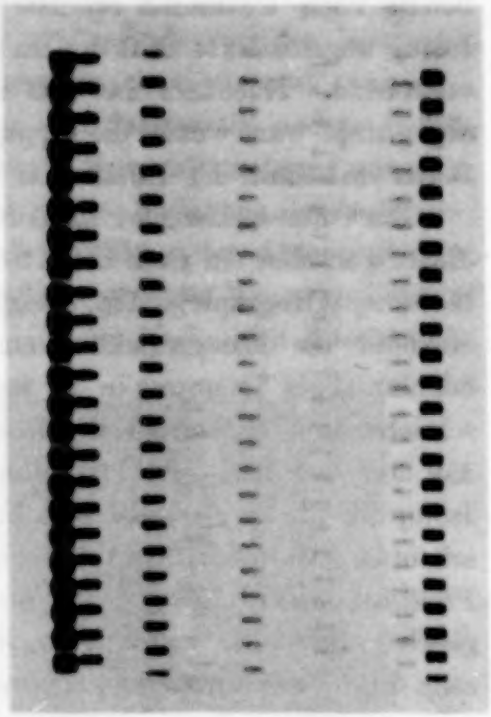


Fig. 9. Neon 20.

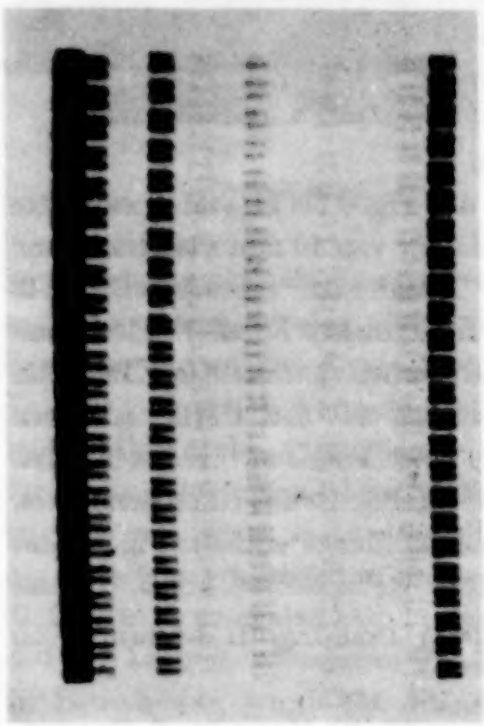


Fig. 10. Neon 20 : Neon 22 = 1 : 1.

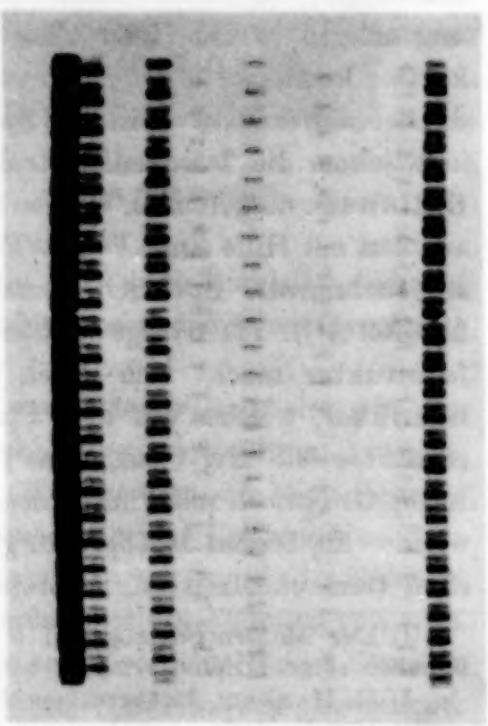


Fig. 11. Neon 20 : Neon 22 = 1 : 2,5.

Verhältnis ist durch Vergleich der Schwärzungen mit denen einer auf dieselbe Platte aufgenommenen Intensitätsskala geschätzt. Die beiden letzten Fraktionen sind durch zweimalige Anwendung des Verfahrens gewonnen worden, da mit einmaliger Anwendung nur etwa das Verhältnis 10 : 8 erreicht wird.

Um den zeitlichen Verlauf des Entmischungsvorganges verfolgen zu können, wurden an die beiden Endvolumina für die Beobachtung der Feinstruktur geeignete Spektralröhren angeschlossen[1]). Es ergab sich, daß bei Benutzung eines Volumens von 400 cm³ für V_s der Gleichgewichtszustand bereits nach 4 Stunden erreicht wird. Da der Gasdruck in V_s maximal 7,5 mm Hg beträgt, so wird in dieser Zeit eine Menge von 4 cm³ von Atmosphärendruck gewonnen.

Auf den Massenspektrogrammen der schwereren Fraktionen zeigt sich bei genügender Belichtung außer dem Isotop 21 stets eine Parabel, welche der Masse 23 entspricht. Versuche mit weiterer Anreicherung werden entscheiden müssen, ob es sich um ein weiteres Neonisotop handelt.

Es ist beabsichtigt, die Apparatur noch zu vergrößern, um auf diese Weise das Maß der mit einmaliger Anwendung des Verfahrens zu erreichenden Entmischung so weit zu vergrößern, daß die Trennung bzw.

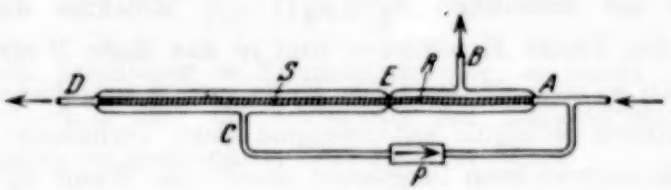


Fig. 12.

Anreicherung der Isotopen von Wasserstoff, Sauerstoff (in Form von Wasserdampf), Stickstoff (NH_3) und Chlor (HCl) mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden kann. Hierzu ist zu prüfen, ob nicht durch eine Änderung in dem Aufbau der Apparatur ihre Leistungsfähigkeit noch gesteigert werden kann. Um einen Einblick in die quantitativen Zusammenhänge zu bekommen, betrachten wir ein einzelnes Trennungsglied in der Darstellung der Fig. 12. Hier ist das Glasrohr zwischen den beiden Tonrohren R und S fortgelassen, so daß die beiden Tonrohre zu einem einzigen zusammengezogen sind, von welchen jedoch die Teile R und S sich in getrennten, evakuierten Räumen befinden. Gegenüber der bisherigen Einrichtung ist das Schema insofern verallgemeinert, als die Rohre R und S nicht mehr gleich lang sind. Die angeschriebenen Buchstaben entsprechen

[1]) Zur Beobachtung der Feinstruktur diente eine von der Firma Halle Nachf. freundlicherweise zur Verfügung gestellte Interferenzplatte.

denen in den Fig. 2 und 3. Infolge der Verkettung mit den Nachbargliedern wird auch hier die in der Zeiteinheit bei B zum rechten Nachbar abströmende Gasmenge gleich der bei D zum linken Nachbar abfließenden sein. Während aber bei der bisherigen Anordnung bei B und bei D je $^1/_3$ des bei A einströmenden Gases abströmte, wird es hier ein anderer Bruchteil sein, den wir f nennen wollen. Wie leicht ersichtlich, hängt f nur von dem Verhältnis der Längen der beiden Tonrohre ab, und zwar ist $\frac{1}{f} = \frac{l_s}{l_r} + 2$, wenn l_r und l_s die Längen der beiden Rohre bedeuten.

Um den maximal erreichbaren Entmischungsgrad und die Geschwindigkeit der Entmischung abschätzen zu können, berechnen wir die Zusammensetzung der bei B und bei D abfließenden Teilströme bei gegebener Zusammensetzung des bei A einströmenden Gases. Der Einfachheit der Rechnung wegen beschränken wir uns auf den besonderen Fall eines Isotopengemisches von nur zwei Komponenten, von denen die schwerere nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Von dem leichteren Isotop mögen bei A in der Zeiteinheit n_0 Moleküle in das Tonrohr eintreten, von dem schwereren $\nu_0 = c_0 \cdot n_0$, wobei die Konzentration c_0 als klein gegen 1 angenommen ist. Da durch die Wand von R der Bruchteil f abgepumpt wird, so werden in der Zeiteinheit $n_1 = n_0 (1 - f)$ Moleküle der schwereren Komponente den Punkt E passieren und in das Rohr S eintreten. Von diesen erreichen $n_2 = n_0 \cdot f$ das linke Ende von S und treten bei D aus. Da die schwereren Moleküle entsprechend dem Verhältnis der Wurzeln aus den Molekulargewichten langsamer durch die Wand diffundieren, so steigt die Konzentration c innerhalb des Tonrohres von rechts nach links zu an. Denken wir uns eine Schar von Molekülen des Gemisches, welche zur Zeit $t = 0$ bei A eintreten, so wird die Zahl der dieser Schar angehörigen Moleküle beim Durchgang durch das Tonrohr für jede der beiden Komponenten exponentiell abnehmen, da die Zahl der in der Zeiteinheit durch Diffusion durch die Rohrwand aus der Schar ausscheidenden Moleküle proportional ist der Zahl der vorhandenen. Nimmt die Zahl der leichteren Moleküle nach dem Gesetz $N = N_0 e^{-\alpha t}$ ab, so gilt für die schwereren

$$cN = c_0 N_0 e^{-\mu \alpha t},$$

wobei $\mu = \sqrt{\frac{m_l}{m_s}}$ ist und m_l bzw. m_s die Molekulargewichte des leichteren bzw. schwereren Bestandteils bedeuten. Für die Konzentration c ergibt sich hieraus

$$c = c_0 \left(\frac{N}{N_0}\right)^{\mu - 1}.$$

Vernachlässigen wir die Diffusion im Gase in der Längsrichtung des Rohres, so können wir N/N_0 durch n/n_0 ersetzen. Für die Punkte E und D ergeben sich also die Konzentrationen

$$c_1 = c_0 (1 - f)^{\mu - 1} \text{ bzw. } c_2 = c_0 f^{\mu - 1}$$

und daher für die Zahl der in der Zeiteinheit vorbeifließenden Moleküle des schwereren Bestandteils

$$\nu_1 = c_0 n_0 (1 - f)^{\mu} \text{ bzw. } \nu_2 = c_0 n_0 f^{\mu}.$$

Die Zahl der bei B in der Zeiteinheit abgesaugten Moleküle des schwereren Isotops beträgt

$$\nu_l = \nu_0 - \nu_1 = c_0 n_0 (1 - (1 - f)^{\mu}),$$

die Zahl der bei D in der Zeiteinheit abfließenden dagegen

$$\nu_s = \nu_2 = c_0 n_0 f^{\mu}.$$

Da von den leichteren Molekülen unter der gemachten Voraussetzung $c \ll 1$ bei B und D gleiche Mengen abströmen, so erhalten wir für das Verhältnis der Konzentrationen des schwereren Bestandteils in den beiden Teilströmen, welche von dem betrachteten Trennungsglied ausgehen, den Wert

$$q = \frac{\nu_s}{\nu_l} = \frac{f^{\mu}}{1 - (1 - f)^{\mu}}.$$

Hat die gesamte Apparatur m Trennungsglieder, so ergibt sich als Entmischungsfaktor, d. h. für das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Endgefäßen im stationären Zustande der Wert

$$Q = \left(\frac{f^{\mu}}{1 - (1 - f)^{\mu}}\right)^{m}. \tag{1}$$

Bei der bisher benutzten Apparatur ist $f = \frac{1}{3}$, für die Neonisotopen $\mu = 0{,}953$, ferner $m = 24$. Einsetzen dieser Werte ergibt $Q = (1{,}092)^{24} = 8{,}4$. Der wirklich erreichte Entmischungsgrad ist noch nicht genau gemessen worden, er bleibt jedenfalls nicht mehr als 20% hinter dem berechneten zurück.

Neben dem Entmischungsfaktor Q ist die Größe

$$\nu_s - \nu_l = c_0 n_0 [f^{\mu} - 1 + (1 - f)^{\mu}] = c_0 n_0 G \tag{2}$$

für die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens von Bedeutung, da sie die Geschwindigkeit angibt, mit welcher zu Anfang das schwerere Isotop durch die Apparatur hindurchtransportiert wird. Sie ist also proportional der Konzentration, der Stärke des Gasstroms und der Größe

$$G = f^{\mu} + (1 - f)^{\mu} - 1, \tag{3}$$

welche als relative Entmischungsgeschwindigkeit bezeichnet werden kann.

In Fig. 13 sind die Größen Q und G als Funktion der von dem Längenverhältnis der Tonrohre abhängigen Größe f dargestellt, und zwar für eine Apparatur von 24 gleichartigen Trennungsgliedern und für den Fall der Neonisotopen. Die eingezeichneten Kreuzchen kennzeichnen die der bisherigen Apparatur entsprechenden Punkte $f = \frac{1}{3}$. Man erkennt, daß durch Verkleinerung der Größe f, d. h. durch Verkürzung des Tonrohres R und entsprechende Verlängerung von S, noch eine wesentliche Steigerung des Entmischungsfaktors zu erreichen sein sollte, freilich auf Kosten der Entmischungsgeschwindigkeit. Praktisch ist die auf diese Weise mögliche Steigerung des Entmischungsfaktors dadurch begrenzt, daß mit abnehmendem Wert von f die Strömungsgeschwindigkeit im linken Ende von S abnimmt. Von einer gewissen Grenze ab wird die in der Rechnung gemachte Voraussetzung, daß die Diffusion im Gase in der Längsrichtung des Rohres zu vernachlässigen sei, nicht mehr zutreffen. Unterhalb dieser Grenze wird in dem betrachteten Falle durch die Diffusion des schwereren Isotops gegen den Strom des leichteren die durch die Tonrohrdiffusion bewirkte Entmischung mehr oder weniger wieder aufgehoben. Wo diese Grenze liegt, soll durch Versuche festgestellt werden. Es soll auch versucht werden, diesen Einfluß der Längsdiffusion dadurch zu vermindern, daß dem linken Ende von S ein kleinerer Durchmesser gegeben wird.

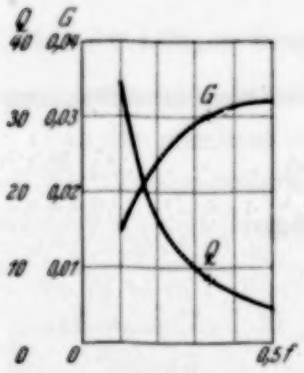


Fig. 13.

Von besonderem Interesse ist der Grenzwert $f = 0$. Er führt zu einer Anordnung, wie sie in Fig. 14 für den Fall von drei Trennungsgliedern

Fig. 14.

dargestellt ist. Da hier auf der linken Seite jedes Trennungsgliedes die Geschwindigkeit Null ist, so spielt die Diffusion gegen den Gasstrom hier die entscheidende Rolle, indem sie die Entmischung des während seines Durchganges durch das Tonrohr dauernd mehr von dem leichteren als von dem schwereren Anteil verlierenden Gemisches begrenzt. Andererseits bewirkt die Diffusion gegen den Gasstrom auch, daß die Entmischungsgeschwindigkeit nicht Null wird, wie es der Formel (3) entsprechen würde, da jetzt zwischen benachbarten Trennungsgliedern ein Gasaustausch durch

Diffusion erfolgt. Ein Vorversuch mit einer derartigen Apparatur von sechs Trennungsgliedern hat bereits gezeigt, daß sie der früheren bezüglich des Entmischungsgrades mindestens gleichwertig ist. Die Entmischungsgeschwindigkeit dagegen wird geringer sein. Trotzdem ist es nicht unmöglich, daß diese Anordnung wegen ihrer Einfachheit und ihres geringeren Volumens in gewissen Fällen vorteilhaft angewandt werden kann.

Bezüglich der Geschwindigkeit, mit welcher in einer aus einer größeren Zahl von Trennungsgliedern bestehenden Apparatur die Entmischung erfolgt, sei noch folgendes bemerkt: Nach Formel (2) ist die Geschwindigkeit, mit der ein Bestandteil transportiert wird, proportional seiner Konzentration. Infolgedessen wird der zeitliche Ablauf des Vorganges in der ganzen Trennungsapparatur durch die Stelle kleinster Konzentration bestimmt sein, also durch das letzte Trennungsglied. Für die letzten Trennungsglieder wird man also zweckmäßig solche wählen, die bei mäßigem Entmischungsfaktor möglichst große relative Entmischungsgeschwindigkeit haben, während für diejenigen Trennungsglieder, in denen im stationären Zustande bereits höhere Konzentrationen bestehen, solche gewählt werden können, deren Entmischungsfaktor auf Kosten der Entmischungsgeschwindigkeit vergrößert ist.

Die Durchführung der Versuche ist durch die Bewilligung von Mitteln durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht worden, wofür ich meinen besten Dank aussprechen möchte. Bei dem Aufbau und dem Betriebe der Apparatur hat mir Herr stud. ing. W. Schütze sehr wertvolle Hilfe geleistet.

Berlin, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1932.

Über eine photometrische Untersuchung der stärksten Emissionsbanden von Fluor.

Von **Jonatan Aars** in Oslo.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1932.)

Es wurden zwei Emissionsbanden des Fluors, 17439,5 und 16378,8 cm^{-1}, am großen Konkavgitter photographiert und photometriert. Die Schwingungszahlen der Bandenlinien wurden neu gemessen und die frühere Analyse bestätigt. Die Intensitäten wurden gemessen und sehr starke Störungen sowohl der Schwingungszahlen als der Intensitäten werden besprochen und Regelmäßigkeiten nachgewiesen. Selbst bei Mittelbildung läßt sich ein Wert für den Intensitätswechsel, der theoretisch verständlich wäre, nicht angeben. Eine Hypothese von Professor J. Franck zur Erklärung dieser Schwierigkeit wird besprochen. Für eine dritte Bande 18548,4 cm^{-1} werden die Schwingungszahlen der gemessenen Linien in einer Tabelle gegeben. Wegen der Unsicherheit der Messung in dieser Bande sind hier keine Regelmäßigkeiten der Störungen nachgewiesen.

Ein Bandensystem von F_2 ist von H. G. Gale und G. S. Monk untersucht worden[1]). Sie fanden, daß das System einem Übergang $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ entspricht. Die Bandenlinien zeigten Intensitätswechsel und das Intensitätsverhältnis wurde zu mindestens 3 : 1 geschätzt. Weil 3 : 1 der theoretisch größtmögliche Wert ist, wurde $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ als wahrscheinlicher Wert für den Kernspin des Fluoratoms angenommen und dieser Wert ist deshalb oft in der Literatur als sichergestellt angegeben worden.

Die Intensitäten wurden bei Gale und Monk geschätzt, weil photometrierbare Platten wegen der experimentellen Schwierigkeiten nicht hergestellt wurden[2]). Die Intensitäten der Bandenlinien zeigten aber einen merkwürdigen Gang mit der Rotationsquantenzahl, und besonders der Befund, daß das Intensitätsverhältnis scheinbar größer als 3 : 1 wäre, machte eine photometrische Untersuchung wünschenswert. Deshalb wurde diese Arbeit ausgeführt.

Experimentelle Einzelheiten. Fig. 1 zeigt das Entladungsrohr. Es war ein Glasrohr mit Hohlelektroden aus Kupfer, für Längsbeobachtung eingerichtet.

Weil das gesuchte Bandenspektrum etwas intensiver in der Nähe der Elektroden als in dem engen Teil des Rohres emittiert wird, wurde die Form mit den gestreckten Elektroden gewählt. Während der Aufnahme wurde

[1]) H. G. Gale u. G. S. Monk, Astrophys. Journ. **69**, 77, 1929.
[2]) Ebenda S. 87.

ein kräftiger Strom des Gases bei *A* eingelassen und bei *B* beiderseitig abgepumpt. Das Licht trat durch Flußspatfenster von 1 cm Durchmesser aus dem Entladungsrohr; Glasfenster wurde vermieden, weil Glas ziemlich schnell angegriffen und dadurch weniger durchsichtig wird. Weil jedes Kittmaterial angegriffen wird, wurde nach dem Vorschlage von Dr. G. Cario ein Doppelfenster benutzt; das innere Fenster wurde durch Federkraft gegen eine möglichst gut geschliffene Fläche gedrückt und das äußere Fenster mit Siegellack gekittet; der Raum zwischen den Fenstern

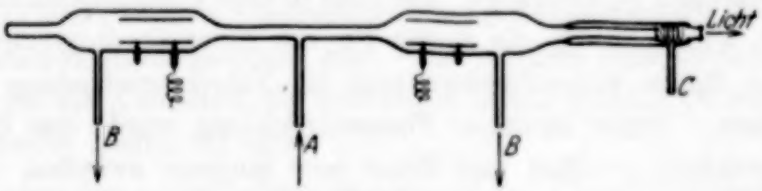


Fig. 1.

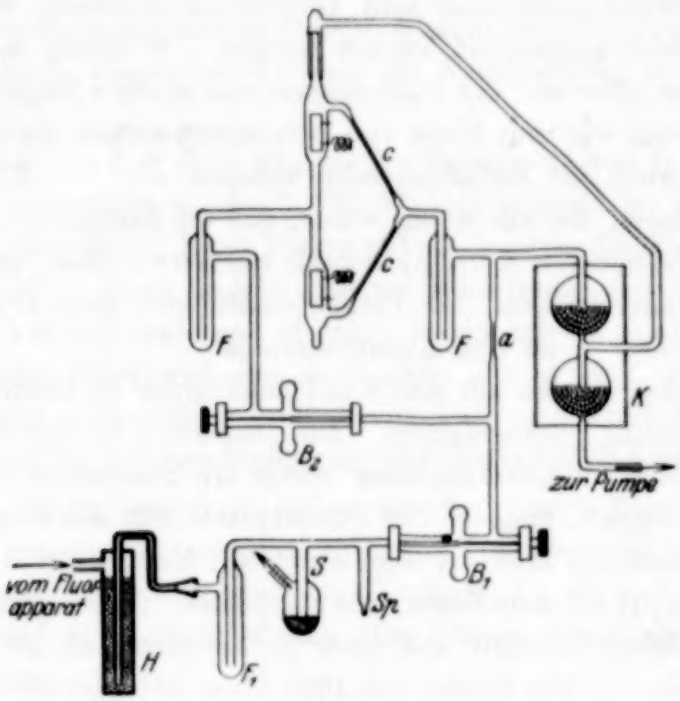


Fig. 2.

wurde bei *C* evakuiert. Nach jeder Benutzung mit Fluor mußte das Rohr neu geblasen werden, nur der vordere Teil mit dem Doppelfenster konnte jedesmal wieder benutzt werden. Das Rohr wurde durch Wechselstrom betrieben.

Die Vakuumapparatur ist in Fig. 2 dargestellt. Der Fluorentwicklungsapparat ist von Prof. O. Ruff in Breslau. Das Fluor wird elektrolytisch aus geschmolzenem $KF \cdot HF$ entwickelt. *H* ist eine Falle, in der mit-

gerissener HF-Dampf durch getrocknetes NaF gebunden wird. Die Gasfalle F_1 wurde mit festem CO_2 gekühlt, um das Gas weiter zu trocknen. Bei S wird in einem Seitenrohr Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt, womit man den Druck ein wenig über Atmosphärendruck einreguliert, was wegen des Entwicklungsapparats wichtig ist; das Quecksilber wurde zwar sehr stark angegriffen, aber nicht stärker, als es für diesen Zweck zulässig war. Das zuviel entwickelte Fluor wurde durch Aktivkohle und Zinkspäne vernichtet. Vor der Belichtung wurde die Apparatur bis zum Bodensteinventil B_1 evakuiert. Die Luft in dem Fluorentwicklungsapparat bis zu B_1 wurde durch die Spitze Sp mit Fluorgas ausgetrieben; dann wurde die Spitze zugeschmolzen und die Vakuumverbindung bei a abgeschmolzen. Unter kräftiger Fluorentwicklung wurde das Bodensteinventil vorsichtig geöffnet und Fluor sehr langsam zwischen den beiden Ventilen eingelassen. Das Einfüllen mit Fluor durch B_1 geschah so langsam, daß im Entwicklungsapparat kein Unterdruck entstand, was mit dem Sperrquecksilber kontrolliert werden konnte. Während der Aufnahme stand B_1 ganz offen und das Puffvolumen, das in einer längeren Glasrohrleitung bestand, war mit Fluor von Atmosphärendruck gefüllt. Mit B_2 wurde der Druck im Entladungsrohr während der Aufnahme reguliert. C sind Kapillaren, die nur so eng waren, daß die Entladung den richtigen Weg ging. Die Behälter K mit Aktivkohle wurden vor dem Versuch geheizt, um die Luft auszutreiben. Die Pumpe mußte nach jeder Fluorbenutzung gereinigt werden. a ist eine Abschmelzstelle.

Die Banden wurden mit dem 6 m-Konkavgitter im Göttinger Institut in erster Ordnung photographiert. Die Dispersion beträgt etwa 2 Å pro Millimeter. Zur Intensitätsmessung wurde ein Stufenfilter von C. Zeiss in den Strahlengang eingeschaltet (Quarzplatte mit zerstäubtem Platin). Das Filter wurde mit Hilfe der stigmatisch abbildenden Optik von Runge und Mannkopff auf dem Gitterkreis abgebildet. Diese Optik besteht aus einem sphärischen Objektiv und einer Zylinderlinse, die zwischen Filter und Spalt stehen[1]). Ein Bereich von 1000 Å war gut stigmatisch abgebildet bei ungefähr viermaliger Vergrößerung der Stufen. Jede Stufe war 1 mm hoch auf dem Filter, also etwa 4 mm auf der Platte.

Besondere Sorgfalt wurde auf eine Abbildung der Lichtquelle gelegt, die sowohl der Forderung einer lichtstarken Abbildung wie der Gleichmäßigkeit der Intensität über alle Stufen genügte. Zunächst wurde stets eine Probeaufnahme ohne Stufenfilter mit Luft im Entladungsrohr gemacht,

---

[1]) C. Runge u. R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **45**, 13, 1927.

und die Spektren dieser Aufnahme in den den verschiedenen Stufen entsprechenden Höhen durchphotometriert.

Die besondere Schwierigkeit der Versuche bestand in der erforderlichen langen Belichtungszeit. Eine über viele Stunden gleichmäßige Fluorentwicklung ist zwar mit dem Ruffschen Apparat möglich, jedoch wird das Glas des Entladungsrohres so stark angegriffen, daß es erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang, eine Expositionszeit von 11 bis 12 Stunden zu erreichen. Dabei mußte durch Nachregulieren stets für hinreichend hohen Druck und geeignete Stromstärke gesorgt werden, die für die Emission des Molekülspektrums geeignet sind. Es wurden Agfa-Isochromplatten verwandt, für die Aufnahme der schwachen Linien wurden sie vorbelichtet. Die Spaltbreite betrug 0,1 mm.

Es wurden drei analysierbare Banden auf den Platten erhalten, nämlich (0,2), 18548,4 cm^{-1}, (0,3), 17439,5 cm^{-1} und (0,4), 16378,8 cm^{-1})[1]. Von diesen sind nur die beiden letzten photometrierbar, weil die Linienintensitäten der ersten Bande wegen der Wirkung der Nachbarlinien nicht zu messen waren.

Die Bandenanalyse. Die Analyse der Banden ist von H. G. Gale und G. S. Monk ausgeführt worden[2]. W. Weizel schreibt im Handbuch der Experimentalphysik[3]: „Nach Birge soll die Analyse der F_2-Banden noch unsicher sein"[4]. Doch bezieht sich die Bemerkung von Birge auf die vorletzte Arbeit von Gale und Monk[5], in welcher die Analyse wegen der experimentellen Schwierigkeiten noch nicht richtig war. Die Ergebnisse der letzten und vollständigen Analyse von Gale und Monk findet man bei W. Weizel an der zitierten Stelle kurz und übersichtlich zusammengestellt.

Wichtig ist zu bemerken, daß es sich bei diesem Bandensystem von Fluor nicht um eine Kombination mit dem Grundzustand handelt[6]. Die Banden bestehen aus drei einfachen Zweigen, *P*-, *Q*- und *R*-Zweig, mit Intensitätswechsel der Spektrallinien. Der Übergang wird als ein $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang angenommen.

Messung der Schwingungszahlen. Die Banden sind in der Fig. 3 reproduziert. Wie man sieht, sind die Banden 17439,5 cm^{-1} und 16378,8 cm^{-1}

---

[1]) H. G. Gale u. G. S. Monk, l. c.
[2]) H. G. Gale u. G. S. Monk, l. c.
[3]) W. Weizel, Wien-Harms Handbuch der Experimentalphysik. Ergänzungswerk Bd. I, S. 376, 1931.
[4]) R. T. Birge, Int. Critical Tables, Bd. V, S. 413, 1929.
[5]) H. G. Gale u. G. S. Monk, Phys. Rev. **29**, 211, 1927.
[6]) R. S. Mulliken, Reviews of Modern Physics **4**, 72, 1932.

gut aufgelöst, während die Bande 18548,4 cm^{-1} weder für die Analyse noch für die Intensitätsmessung besonders geeignet ist.

Die Schwingungszahlen der drei Banden, die ich gemessen habe, sind in der Tabelle 1 gegeben. Das Ergebnis der beiden besten Banden ist im wesentlichen dasselbe wie bei Gale und Monk.

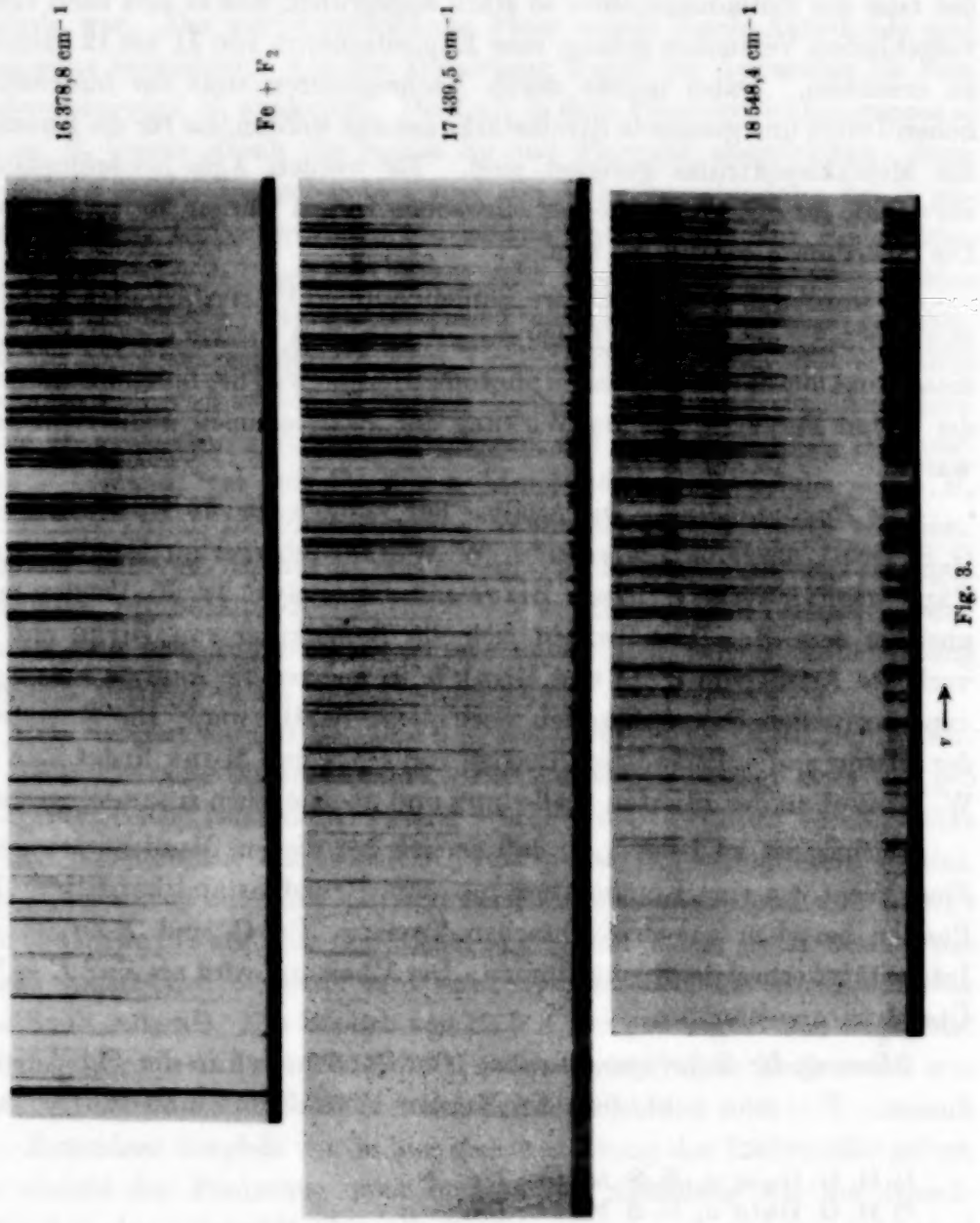


Fig. 3.

Die Kombinationsdifferenzen sind in der Tabelle 2 gegeben, woraus die Übereinstimmung von $R(j) - Q(j) = Q(j+1) - P(j+1)$ kontrolliert werden kann. In den beiden Tabellen seien die Zahlen der Bande

Tabelle 1.

Schwingungszahlen und Intensitäten der Bandenlinien in cm^{-1}.

j	17 439,5 cm^{-1}						16 378,8 cm^{-1}					
	P	Int.	*Q*	Int.	*R*	Int.	*P*	Int.	*Q*	Int.	*R*	Int.
42			17 067,04				15 960,75		16 027,23	41	16 092,91?	
41					17 151,05	4	15 978,61				16 110,29	18
40			17 101,05	8					16 059,07	79		
39	17 055,52		17 117,34	3	17 181,04	9	16 012,59	39	16 074,52	25	16 138,22	35
38			17 133,14	12			16 029,41	18	16 089,65	62	16 151,61	9
37	17 089 94	5	17 148,04	5	17 209,20	11	16 045,16	43	16 103,91	19	16 164,60	38
36			17 163,66	20	17 222,56	6	16 061,16	16	16 118,08	76	16 177,31	9
35	17 122,64	7	17 178,43	6	17 235,72	18	16 076,17	42	16 131,97	25	16 189,34	43
34	17 137,93		17 192,45	29	17 248,20	6			16 145,26	79	16 201,01	13
33	17 154,93	8	17 206,41	6	17 260,69	23	16 106,86	37	16 158.28	12	16 212,44	?
32	17 169,60	3	17 220,82	32	17 272,46		16 120,45	11	16 172,03	68	16 223,33	8
31	17 184,08	18	17 233,52	10	17 285,13	21	16,134,34	46	16 183,86	24	16 235,61	38
30			17 246,00	50	17 295,80	7			16 195,74	83	16 245,37	13
29	17 212,87	19			17 306,35	33	16 161,75	46			16 255,27	53?
28	17 225,80	7	17 270,91	58			16 173,70	15	16 219,12	83		
27	17 238,57	27	17 281,97	17	17 327,19	33	16 186,04	47	16 229,55	29	16 274,91	53
26	17 252,15	9?	17 292,66	69	17 336,14	13	16 198,78	13	16 239,67	100		
25	17 263,94	33	17 304,07	19	17 344,90	41?	16 210,31	50	16 250,55	27	16 291,36	50?
24	17 276,77	3	17 314,04	91	17 354,44	11			16 259,80	95	16 300,28?	
23	17 287,43	41	17 325,05	7	17 362,40	45	16 232,58	53	16 268,90	12	16 307,33	
22	17 300,60	4	17 333,68	91					16 278,26	92		
21	17 309,40	41	17 344,90	9?	17 377,91	47	16 253,35	52			16 321,86	
20	17 320,78	7	17 351,52	100			16 264,16	13	16 295,05	87	16 328,05	
19	17 329,41	44	17 360,86	18?	17 391,78	69	16 272,40	47	16 303,95	21	16 334,80	
18	17 339,39	13	17 367,62	100			16 282,33	18?	16 310,33	89	16 341,58	
17	17 347,73	43	17 375,49	32	17 403,77	40	16 289,98	52?	16 317.82	28	16 346,39	
16	17 356,82	15	17 381,93	95	17 409,81	12	16 298,87	16?	16 323,81	83	16 351,69	
15	17 365,63	40	17 388,84	22	17 414,14	69	16 307,33		16 330,55	29	16 355,72	
14	17 372,69	13	17 395,87	83	17 418,69		16 313,61	16?	16,336,90	68	16 359,82	
13	17 380,33	30	17 401,20		17 424,07		16 321,86		16 341,58		16 364,53	
12	17 387,52	11	17 406,45		17 427,41		16 328,05		16 346,39		16 366,94	
11	?		17 411,69		17 430,69		16 334,80		16 351,69		16 370,19	
10	17 400,50		?		17 433,76				16 355,72		16 372,36	
9	17 405,99				?		16 346,39		16 359,82		16 376,41	
8	17 411,69		17 424,07				16 351,69		16 363,67			
7	17 416,60		17 427,41		17 440,27				16 366,94		16 379,65	
6			17 430,69						16 369,86			
5					17 442,61							

18548,4 cm^{-1}.

j	P	Q	R	j	P	Q	R
32			18 391,42	19	18 442,59	18 472,98	
31		18 352,10	18 403,82	18	18 451,44	18 480,71	18 512,09
30		18 364,23	18 414,12	17	18 460,23	18 487,54	18 517,16
29	18 329,35	18 376,38	18 425,05	16	18 469,37	18 494,45	18 521,48
28		18 387,50	18 435,17	15	18 476,74	18 501,70	18 526,49
27	18 355,40	18 398,98	18 443,71	14	18 484,19	18 506,67	18 531,84
26	18 367,72	18 309,55	18 453,17	13	18 491,03	18 512,09	18 534,42
25	18 379,22	18 319,85	18 461,93	12	18 497,84	18 517,16	18 537,21
24	18 391,42	18 329,50	18 469,37	11	18 505,34	18 521,48	18 541,47
23	18 401,75	18 339,73	18 478,66	10	18 509,45	18 526,49	18 544,68
22	18 414,12	18 348,00	18 485,59	9	18 516,09	18 530,16	18 546,56
21	18 422,98	18 458,25	18 492,30	8	18 521,48	18 534,42	
20	18 432,73	18 464,56	18 499,82	7	18 526,49	18 537,21	18 550,07

18548,4 cm^{-1} wegen der vielen Linienüberlagerungen und wegen der vorhandenen Verunreinigungen des Spektrums dieser Bande mit Vorbehalt gegeben.

Bestätigung der Analyse. Die Laufzahlen der Linien der drei Zweige können relativ zueinander mit Hilfe der Störungen bestimmt werden. Tabelle 3 gibt einige der zweiten Differenzen der alternierend starken Linien. Bei Mitbenutzung der schwachen Linien ist der Verlauf nicht so regelmäßig.

Wenn drei starke Linien („stark" mit Bezug auf den Intensitätswechsel) P, Q und R in einem $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang dieselbe j-Nummer haben sollen, müssen sie demselben Niveau im Σ-Zustand zuzuordnen sein. Bei Betrachtung der zweiten Differenzen sieht man, daß $j = 14$, $j = 16$ und $j = 26$ bis 36 zweifellos die Linien der drei Zweige im Verhältnis zu den Niveaus des Σ-Zustandes numeriert. Betrachtet man dann wieder sowohl starke wie schwache Linien, so zeigt sich, daß bei der Numerierungsweise der Tabelle 3 die Gleichung $R(j) - Q(j) = Q(j+1) - P(j+1)$ nicht stimmt, sondern die Gleichung $R(j+1) - Q(j) = Q(j+1) - P(j)$, was zeigt, daß das Σ-Niveau das obere ist. Die Numerierung für die P- und R-Linien muß also um eine Einheit geändert werden, um die übliche nach dem unteren Niveau zu erhalten.

Die Frage nach den absolut richtigen j-Zahlen kann auch ohne die vollständige Analyse der Bandenköpfe beantwortet werden. Man hat angenäherte Proportionalität zwischen $F(j+1) - F(j)$ und $2(j+1)$, z. B. $F''(j+1) - F''(j) = Q(j) - P(j+1) = R(j) - Q(j+1)$. Schon bei der Wahl von j, die Gale und Monk getroffen haben, ist diese Proportionalität so gut, daß eine Erhöhung oder Erniedrigung von j um eine

Tabelle 2.

j	18548,4 cm^{-1}		17439,5 cm^{-1}		16378,8 cm^{-1}	
	$R(j)-Q(j)$	$Q(j)-P(j)$	$R(j)-Q(j)$	$Q(j)-P(j)$	$R(j)-Q(j)$	$Q(j)-P(j)$
42					65,68	66,48
41						
40						
39			63,70	61,82	63,70	61,93
38					61,96	60,24
37			61,16	58,10	60,69	58,75
36			58,90		59,23	56,92
35			57,29	55,79	57,37	55,80
34			55,75	54,52	55,75	
33			54,28	51,48	54,16	51,42
32			51,64	51,22	51,30	51,58
31	51,72		51,61	49,44	51,75	49,52
30	49,89		49,80		49,63	
29	48,67	47,03				
28	47,67			45,11		45,42
27	44,73	43,58	45,22	43,40	45,36	43,51
26	43,62	41,83	43,48	40,51		40,89
25	42,08	40,63	40,83	40,13	40,81	40,24
24	39,87	38,08	40,40	37,27	40,48	
23	38,93	37,98	37,35	37,62	38,43	36,32
22	37,59	33,88		33,08		
21	34,05	35,27	33,01	35,50		
20	35,26	31,83		30,74	33,00	30,89
19		30,39	30,92	31,45	30,85	31,55
18	31,38	29,27		28,23	31,25	28,00
17	29,62	27,31	28,28	27,76	28,57	27,84
16	27,03	25,08	27,88	25,11	27,88	24,94
15	24,79	24,96	25,30	23,21	25,17	23,22
14	25,17	22,48	22,82	23,18	22,92	23,29
13	22,33	21,06	23,39	20,35	22,95	19,72
12	20,05	19,32	20,96	18,93	20,55	18,34
11	19,99	16,14	19,00		18,50	16,89
10	18,19	17,04			16,64	
9	16,40	14,07			16,59	13,43
8		12,94	13,68	12,38		11,98
7	12,86	10,72	12,86	10,81	12,71	

Einheit ausgeschlossen ist. Als Beispiel sei für die Bande 17439,5 cm^{-1} die Tabelle 4 gegeben.

Der Kombinationsdefekt. Den Kombinationsdefekt $\varepsilon = \{R(j) - Q(j)\} - \{Q(j+1) - P(j+1)\}$ haben Gale und Monk berechnet[1]). Der Verlauf von ε mit j ist scheinbar höchst unregelmäßig.

Bei der Berechnung der Termdifferenzen kann man so vorgehen, daß man einmal $F''(j+1) - F''(j)$ mit Hilfe der starken Linien allein berechnet, das zweite Mal mit Hilfe der schwachen, indem man für die starken

[1]) H. G. Gale u. G. S. Monk, Astrophys. Journ. **69**, 83, 1929.

Tabelle 3.

In dieser Tabelle sind die j-Zahlen nach dem oberen Niveau gerechnet.

j	17 439,5 cm^{-1}			16 378,8 cm^{-1}		
	P	Q	R	P	Q	R
14	3,20	3,26	3,31	2,82	3,60	
16	0,42	0,45	0,44	0,23	0,39	
18	1,69	1,79	1,62	1,47	1,80	2,26
20	1,96	1,74	1,88	1,72	1,51	1,35
22	1,52	1,80	1,64	1,50	1,67	1,59
24	1,88	1,74	1,99	2,00	1,67	1,44
26	0,33	0,37	0,21	0,02	0,42	0,48
28	3,09	3,16	3,13	3,12	2,83	3,19
30	0,36	0,27	0,38	0,07	0,33	— 0,02
32	3,14	3,19	3,22	3.21	3,06	3,51
34	0,41	0,42	0,53	0,32	0,41	— 0,07
36	1,72	1,73	1,55	1,86	1,25	1,64
38		1,57	1,64	1,11	2,15	1,64

Tabelle 4. 17 439,5 cm^{-1}.

j	$2(j+1)$	$Q(j)-P(j+1)$ cm^{-1}	j	$2(j+1)$	$Q(j)-P(j+1)$ cm^{-1}
6	14	14,09	21	44	44,30
7	16	15,72	22	46	46,25
8	18	18,08	23	48	48,28
9	20	20,16	24	50	50,10
10	22		25	52	51,92
11	24	24,17	26	54	54,09
12	26	26,12	27	56	56,17
13	28	27,99	28	58	58,04
14	30	30,24	29	60	
15	32	32,02	30	62	61,92
16	34	34,20	31	64	63,92
17	36	36,10	32	66	65,89
18	38	38,21	33	68	68,48
19	40	40,08	34	70	69,81
20	42	42,12			

bei geradem j $Q(j) - P(j+1)$ benutzt, bei ungeradem $R(j) - Q(j+1)$ und umgekehrt bei den schwachen. Wenn man diese Rechnung für die Bande 17 439,5 cm^{-1} ausführt und von den $\{F''(j+1) - F''(j)\}$, $2(j+1)$ subtrahiert ($B_v \sim 1$), tritt eine Regelmäßigkeit in Erscheinung, die mit dem Kombinationsdefekt zu tun hat.

Tabelle 5 zeigt, daß zwischen $j = 23$ und $j = 41$ bei den starken Linien die Differenzen zwischen Nachbartermen abwechselnd größer und kleiner sind (wo sie groß sind, hat der untere der beiden Terme ungerade j-Zahl). Unter $j = 23$ ist der Effekt nicht merkbar. Die schwachen Linien geben

Tabelle 5. 17439,5 cm^{-1}.

	$\{F''(j+1)-F''(j)\}-2(j+1)$ cm^{-1}			$\{F''(j+1)-F''(j)\}-2(j+1)$ cm^{-1}	
	Starke Linien	Schwache Linien		Starke Linien	Schwache Linien
16	+ 0,20	+ 0,32	29	+ 0,35	
17	+ 0,15	+ 0,10	30	— 0,08	+ 0,38
18	+ 0,21		31	+ 0,31	— 0,08
19	+ 0,26	+ 0,08	32	— 0,11	+ 0,05
20	+ 0,12		33	+ 0,24	+ 0,48
21	+ 0,23	+ 0,30	34	— 0,19	— 0,23
22	+ 0,25		35	+ 0,06	
23	+ 0,36	+ 0,28	36	— 0,28	+ 0,52
24	+ 0,10	+ 0,37	37	+ 0,06	
25	+ 0,24	— 0,08	38	— 0,38	
26	+ 0,09	+ 0,17	39	— 0,01	
27	+ 0,28	+ 0,17	40		
28	+ 0,04		41	+ 0,01	

diese Regelmäßigkeit nicht; vielleicht weil die Meßgenauigkeit bei ihnen kleiner ist als bei den starken Linien, vielleicht aber sind wirkliche Termstörungen die Ursache.

Störungen der Schwingungszahlen. In den Banden sind starke Störungen vorhanden. Um den Verlauf der Störungen des oberen Niveaus zu zeigen, sind in der Tabelle 6 die Differenzen zwischen $R(j)-Q(j)=Q(j+1)-P(j+1)=F''(j+1)-F''(j)$ und $2B(j+1)$ angegeben. B ist für die Bande 17439,5 $cm^{-1}=0{,}7919$ gewählt, für 16378,8 $cm^{-1}=0{,}7944$. Die

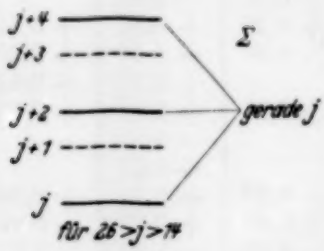


Fig. 4.

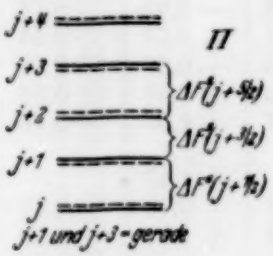


Fig. 5.

erste und dritte Kolonne sind mit Hilfe meiner Messungen berechnet, die zweite und vierte mit Hilfe von den Schwingungszahlen, die Gale und Monk für die Bandenlinien angegeben haben. Die vier Kolonnen zeigen in der Hauptsache denselben Gang. Es zeigt sich, daß das obere Niveau in der Weise gestört ist, daß zwischen $j=14$ und $j=26$ die Differenz zwischen einem Orthoniveau (gerade j-Zahl) und dem darüberliegenden Paraniveau größer ist als $2B(j+1)$, die Differenz zwischen dem Orthoniveau und dem darunterliegenden Paraniveau aber kleiner als $2B(j+1)$, schematisch also wie in der Fig. 4 gezeichnet.

Bei $j = 27$ klappt der Wechsel um, vielleicht auch bei $j = 15$, aber bei kleineren j-Werten sind die Messungen unsicher.

Bei der Bande 18548,4 cm^{-1} ist keine Regelmäßigkeit gefunden worden.

Tabelle 6.

$F'(j+1) - F'(j) - 2B(j+1)\,cm^{-1}$.

j	17439,5 cm^{-1}				16378,8 cm^{-1}			
	$R(j) - Q(j)$ $- 2B(j+1)$		$Q(j+1) - P(j+1)$ $- 2B(j+1)$		$R(j) - Q(j)$ $- 2B(j+1)$		$Q(j+1) - P(j+1)$ $- 2B(j+1)$	
	Aars	Gale und Monk	Aars	Gale und Monk	Aars	Gale und Monk	Aars	Gale und Monk
6			− 0,28	+ 2,31				
7	+ 0,19	− 0,02	− 0,25	− 0,13	0	− 0,54	− 0,73	− 0,73
8	− 0,57	− 0,41		− 0,23		+ 0,10	− 0,87	+ 0,22
9		+ 0,19		− 0,10	+ 0,70	− 0,03		+ 0,02
10		− 0,60		− 1,02	− 0,84	− 0,99	− 0,59	− 0,96
11	0	+ 0,43	− 0,07	+ 0,25	− 0,57	+ 0,53	− 0,73	+ 0,84
12	+ 0,37	− 0,41	− 0,24	− 0,56	− 0,11	− 1,23	− 0,94	− 0,83
13	+ 1,22	+ 1,13	+ 1,01	+ 1,14	+ 0,71	+ 0,96	+ 1,05	+ 1,00
14	− 0,93	− 0,76	− 0,54	− 0,63	− 0,91	− 0,67	− 0,61	− 0,81
15	− 0,04	+ 0,01	− 0,23	− 0,05	− 0,25	+ 0,05	− 0,48	− 0,19
16	+ 0,96	+ 0,77	+ 0,84	+ 0,91	+ 0,87	+ 0,89	+ 0,83	+ 0,91
17	− 0,22	+ 0,22	− 0,27	0	− 0,03	+ 0,02	− 0,60	− 0,08
18		+ 1,53	+ 1,36	+ 1,34	+ 1,06	+ 1,13	+ 1,36	+ 1,31
19	− 0,75	− 0,86	− 0,93	− 0,79	− 0,93	− 0,80	− 0,89	− 0,73
20		+ 0,04	+ 2,25		− 0,37	− 0,34		
21	− 1,83		− 1,76	− 0,25				
22			+ 1,19	+ 0,93			− 0,22	+ 0,73
23	− 0,76	− 0,33	− 0,74	− 0,55	+ 0,30	− 0,46		− 0,77
24	+ 0,81	+ 0,51	+ 0,54	+ 0,63	+ 0,76	+ 0,56	+ 0,52	+ 0,52
25	− 0,35	− 0,26	− 0,67	− 0,06	− 0,50	− 0,29	+ 0,58	− 0,63
26	+ 0,72	+ 0,39	+ 0,64	+ 0,52		+ 0,73	+ 0,61	+ 0,62
27	+ 0,87	+ 1,00	+ 0,76	+ 0,91	+ 0,87	+ 0,82	+ 0,93	+ 0,59
28				− 1,10		− 0,51		− 0,86
29		+ 1,17		+ 0,92		+ 0,68		+ 1,09
30	+ 0,71	+ 0,70	+ 0,35	+ 0,34	+ 0,37	+ 0,14	+ 0,26	+ 0,31
31	+ 0,93	+ 1,17	+ 0,54	+ 0,81	+ 0,91	+ 0,96	− 0,26	+ 0,68
32	− 0,63	− 0,87	− 0,79	− 1,18	− 1,13	− 1,03	− 1,01	− 1,05
33	+ 0,44	+ 0,64	+ 0,68	+ 0,30	+ 0,14	+ 0,46		+ 0,34
34	− 0,02	− 0,32	+ 0,02	− 0,16	+ 0,14	+ 0,38	+ 0,19	+ 0,08
35	+ 0,27	+ 0,55		+ 0,21	+ 0,17	+ 0,41	− 0,28	− 0,13
36	+ 0,30	− 0,77	− 0,50	+ 0,08	+ 0,44	+ 0,66	− 0,04	+ 0,60
37	+ 0,98	+ 0,54		+ 0,41	+ 0,31	− 0,20	− 0,14	− 0,12
38		+ 0,24	+ 0,05	− 0,14	− 0,01	+ 0,21	− 0,04	− 0,21
39	+ 0,35	+ 0,43			+ 0,14	+ 0,22		− 0,27
40		+ 0,07		+ 0,52		+ 0,86		+ 0,02
41		− 0,11				− 0,03	− 0,25	− 0,07
42					− 2,64	− 2,34		

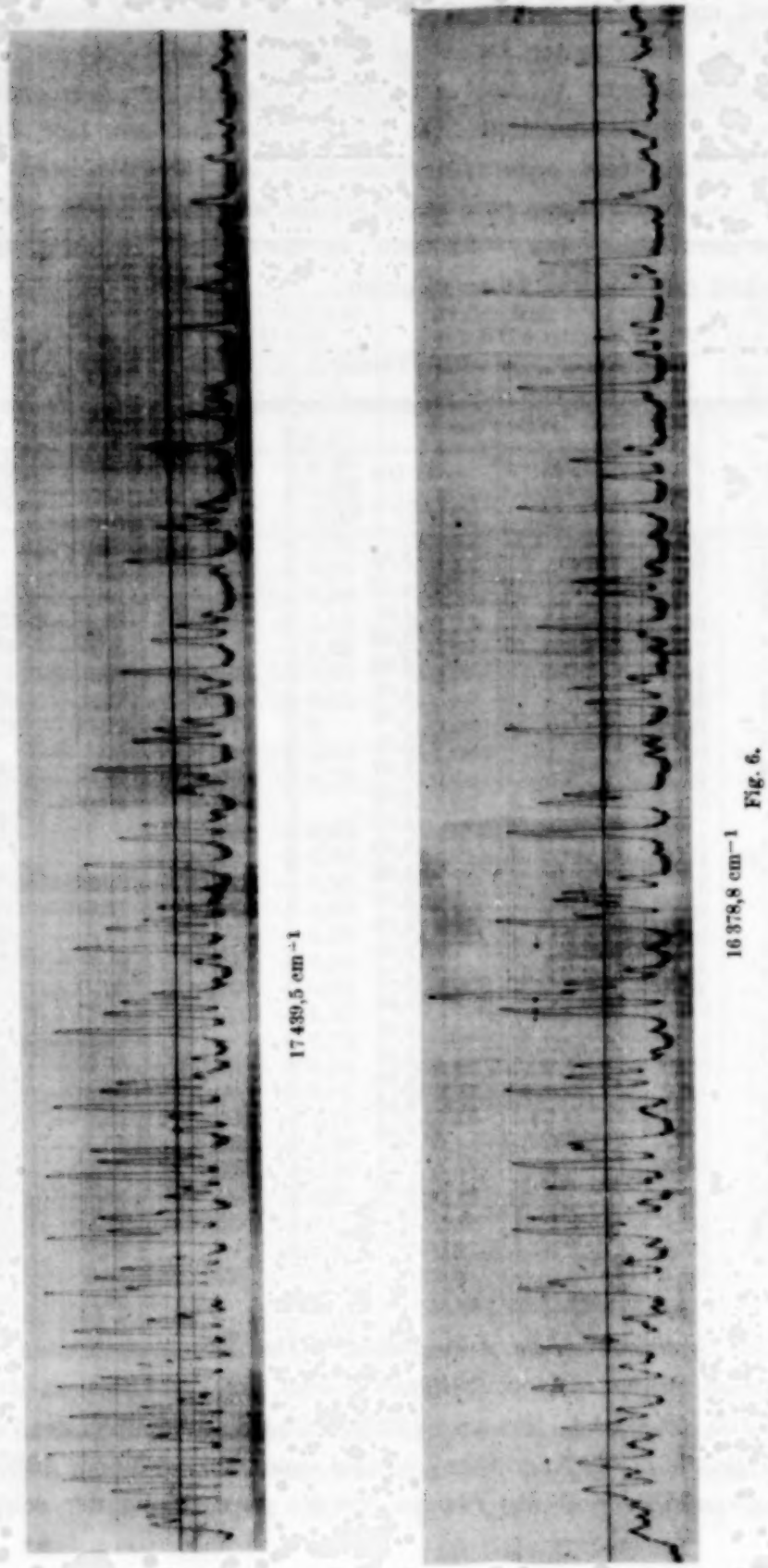
Auch in dem Π-Niveau lassen sich Regelmäßigkeiten in dem Verlauf der Störungen nachweisen. Wenn man mit Hilfe der starken Linien allein $\Delta F(j+\frac{3}{2}) - \Delta F(j+\frac{1}{2})$ und $\Delta F(j+\frac{5}{2}) - \Delta F(j+\frac{1}{2})$ (s. Fig. 5) be-

rechnet, entsteht die Tabelle 7. Die Zahlen der ersten Kolonne zeigen von $j = 18$ an in der ersten Bande und von $j = 23$ an in der zweiten Bande einen regelmäßigen Wechsel der Größe, was mit der λ-Aufspaltung des Π-Niveaus zusammenhängt. In der zweiten Kolonne sind die Zahlen eigentümlicherweise außerordentlich konstant, aber meistens so, daß zwei etwas größer, dann zwei etwas kleiner sind usw. In der ersten Bande klappt der Wechsel bei $j = 26$ um. In der zweiten Bande ist die Regelmäßigkeit erst von $j = 24$ an zu sehen.

Tabelle 7.

j	17439,5 cm^{-1}		16378,8 cm^{-1}	
	$\Delta F(j+\frac{3}{2}) - \Delta F(j+\frac{1}{2})$	$\Delta F(j+\frac{5}{2}) - \Delta F(j+\frac{1}{2})$	$\Delta F(j+\frac{3}{2}) - \Delta F(j+\frac{1}{2})$	$\Delta F(j+\frac{5}{2}) - \Delta F(j+\frac{1}{2})$
11	1,88	3,96		
12	2,08	4,12		
13	2,04	4,01	1,94	4,28
14	1,97	3,96	2,34	4,26
15	1,99	3,94	1,92	4,15
16	1,95	4,01	2,23	4,10
17	2,06	4,09	1,87	3,69
18	2,05	3,91	1,82	3,77
19	1,88	3,97	1,95	3,85
20	2,11	4,13	1,90	3,98
21	2,02	4,13	2,08	3,93
22	2,11	3,85	1,85	3,81
23	1,84	3,88	1,96	4,16
24	2,14	3,99	2,20	4,14
25	1,85	4,04	1,94	4,10
26	2,19	3,96	2,16	3,74
27	1,76	4,07	1,58	3,74
28	2,31	3,88	2,16	4,03
29	1,57	3,91	1,87	4,05
30	2,39	3,97	2,18	3,77
31	1,63	3,99	1,59	3,60
32	2,35	3,92	2,01	3,92
33	1,56	3,80	1,91	4,08
34	2,25	3,91	2,17	3,83
35	1,66	4,00	1,66	3,69
36	2,34	3,90	2,03	4,14
37	1,56	3,93	2,11?	4,20
38	2,37		2,09	3,40

Die Bestimmung der Intensitäten. Die Durchlässigkeiten der verschiedenen Stufen des Stufenfilters waren im Verhältnis zu der ersten Stufe: 100, 58,4, 31,5, 16,4 und 8,20%. Von diesen kamen die vier ersten bei der Bande 17439,5 cm^{-1} und die drei ersten bei der Bande 16378,8 cm^{-1} zur Anwendung, weil die Platten für die Ausnutzung der schwächsten



17 439,5 cm^{-1} 16 378,8 cm^{-1}

Fig. 6.

Stufe nicht genügend belichtet waren. Die verschiedenen Stufen wurden mit dem Koch-Goos-Mikrophotometer des Göttinger Instituts durchphotometriert. Die Photometerkurven der ersten Stufe der Banden 17439,5 cm^{-1} und 16378,8 cm^{-1} sind in der Fig. 6 reproduziert. Die Meßgenauigkeit darf natürlich wegen der Wirkung der Nachbarlinien nicht überschätzt werden; andererseits zeigten die Intensität-Schwärzungskurven

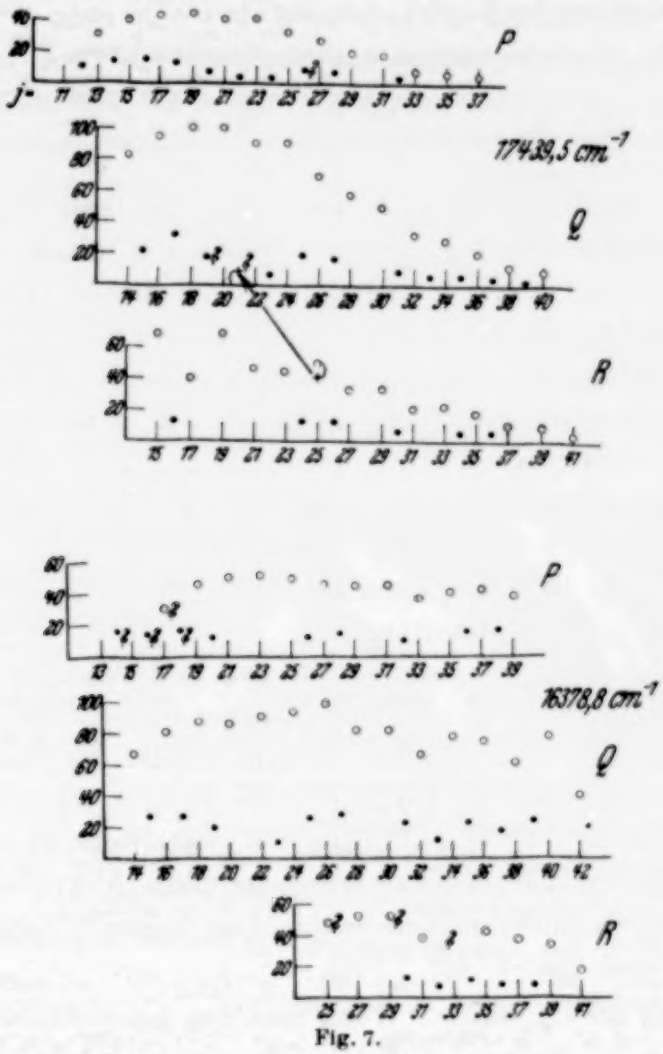



Fig. 7.

meistens gute Parallelität, und verschiedene Kombinationen der Kurven gaben dieselben Intensitäten. Diese sind in der Tabelle 1 und in der Fig. 7 gegeben.

Schon Gale und Monk[1]) hatten bei ihren Intensitätsschätzungen den Eindruck, daß der Gang der Intensitäten für die schwachen Linien ein

[1]) H. S. Gale u. G. S. Monk, l. c.

anderer war als bei den starken. Sie erwähnen, daß die schwachen Linien ihr Intensitätsmaximum bei größeren j-Zahlen haben als die starken. Wenn man die Intensitätskurven der Bande 17439,5 cm^{-1} betrachtet (es sind nur die Linien gemessen worden, deren Messung sich einigermaßen sicher ausführen läßt), hat man den Eindruck eines Intensitätsminimums der schwachen Linien in der Gegend $j = 21$ und 23 des oberen Niveaus, und gleichfalls bei $j = 29$. In der Fig. 7 sind die Abszissen der drei Zweige so im Verhältnis zueinander verschoben, daß dieselbe j-Nummer des oberen Niveaus in eine vertikale Linie fällt, damit man deutlich sehen kann, daß auch die starken Intensitätsstörungen von dem Σ-Niveau rühren. Weil die beiden Banden zu demselben Schwingungsniveau des Σ-Zustandes gehören, treten dieselben Störungen auch bei der anderen Bande auf. Bei der Bande 17439,5 cm^{-1} entspricht der Verlauf der Intensitäten der starken Linie ungefähr einer Maxwellverteilung; bei der Bande 16378,8 cm^{-1} ist das aber gar nicht mehr der Fall, indem die Linien mit hoher j-Zahl verhältnismäßig kräftig sind. Dieser Unterschied zwischen den beiden Banden trat infolge der Schätzungen von Gale und Monk bei ihnen nicht auf und dürfte deshalb vielleicht von den Anregungsbedingungen abhängen. Eine Platte von einer meiner früheren Aufnahmen, bei der die Belichtung viel kürzer war, und die deshalb weniger wertvoll ist, ist photometrisch ausgemessen und zeigt für die starken Linien mit hohen j-Zahlen dieselben verhältnismäßig großen Intensitäten.

Man sieht, daß kleine Intensitätsstörungen in der Bande 17439,5 cm^{-1}, die so schwach sind, daß sie beinahe als Meßfehler angesehen werden können, nämlich die Störung der Linien $P(31)$, $Q(30)$ und $R(29)$, die verhältnismäßig stark sind, und die Störung der Linien $P(33)$, $Q(32)$ und $R(31)$, $Q(38)$ und $R(37)$, die verhältnismäßig schwach sind, in der Bande 16378,8 cm^{-1} mit Ausnahme der Störung der Linie $R(37)$ viel deutlicher zu sehen sind, weil die Linienintensitäten bei diesen j-Zahlen in dieser Bande größer sind.

Besprechung der Ergebnisse. Wenn man den Intensitätswechsel durch Mittelbildung dieser Messungen berechnet, zeigt sich merkwürdigerweise, daß das Intensitätsverhältnis zwischen starken und schwachen Linien größer als 3 : 1 ist. Als Intensitätsverhältnis für die sechs Zweige der beiden Banden erhält man mit Hilfe der zufällig meßbaren Linien für die Bande 17439,5 cm^{-1} etwa 4,1, 5,3 und bzw. 5,5 für den P-, Q- und R-Zweig. Für die Bande 16378,8 cm^{-1} entsprechend 4,8, 3,8 und 3,4 (die letzte Zahl ist mit nur vier Linienpaaren berechnet). Daß die Zahlen für die beiden Banden verschieden sind, beruht zum Teil darauf, daß in den beiden Banden

nicht überall dieselben Linien meßbar sind, und daß die Intensitätsstörungen so außerordentlich stark sind. Schon Gale und Monk machten in ihrer Arbeit darauf aufmerksam, daß das Verhältnis nach ihrer Schätzung größer als 3 : 1 wäre. Das konnten aber damals, weil sie nicht photometrisch gemessen hatten, Schätzungsfehler sein. Daß die photometrische Messung dasselbe gibt, könnte natürlich damit zusammenhängen, daß alle Linien, die von den Niveaus des Σ-Zustandes mit $j = 19, 21, 23, 29$ und vielleicht 33 ausgehen, zufällig durch Störung stark geschwächt sind. Es bleibt aber unerklärt, warum diese Niveaus so stark gestört sind und die Niveaus der benachbarten starken Linien nicht. In der Bande 16378,8 cm^{-1}, wo die Störungen durchgängig viel stärker sind, sind die schwachen Linien erstens durch die genannten fünf Niveaustörungen beeinflußt, zweitens sind sie in ähnlicher Weise gestört wie die starken Linien derselben Bande.

Daß auch die Frequenzstörungen für Ortho- und Paralinien verschieden sind, könnte die Annahme nahelegen, daß es einen Zusammenhang in dem Sinne gibt, daß starke Störungen beider Arten bei denselben j-Zahlen vorhanden seien. Einen derartigen Zusammenhang habe ich nicht finden können.

Da zur Aufnahme des Fluorspektrums hoher Gasdruck erforderlich ist, könnten die Intensitätsanomalien mit Stoßauslöschungen zusammenhängen. Nach einem Vorschlag von Prof. Franck wäre folgende Erklärung möglich: Stöße zwischen gleichartigen Molekülen (Ortho mit Ortho oder Para mit Para) wirken wegen der Energieresonanz nur energieübertragend, aber weniger auslöschend als Stöße zwischen Ortho- und Paramolekülen, d. h. Orthomoleküle werden praktisch nur von Paramolekülen ausgelöscht und umgekehrt. Ist diese Annahme richtig, dann würden die Moleküle der selteneren Art häufiger auslöschende Stöße erleiden, durch bevorzugte Schwächung der an sich schwächeren Linien würde ein zu starker Intensitätswechsel vorgetäuscht werden.

Ein Kernspin $> \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ ist demnach in dem vorliegenden Falle nicht ausgeschlossen, aber wohl unwahrscheinlich. Leider ließen die experimentellen Schwierigkeiten keine systematische Untersuchung des Druckeinflusses zu.

Herrn Professor Franck möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein dauerndes Interesse und freundliche Hilfe bei jeder Gelegenheit und dafür, daß er mich in seinem Institut als Gast mit dem großen Gitter arbeiten ließ, herzlich danken.

Herrn Professor V. M. Goldschmidt danke ich für die Überlassung eines Thermostaten. Den Assistenten und Mitarbeitern im Göttinger Institut habe ich herzlich zu danken, weil sie mir alle in freundlichster Weise bei verschiedenen Gelegenheiten geholfen haben. Für das Durchlesen und Korrigieren dieses Manuskripts danke ich Herrn Dr. H. Kuhn.

Ich möchte auch an dieser Stelle „*Henrichsens legat*", „*Statens Forskningsfond*", „*Universitetets Jubileumsfond*" und „*Nansenfondet*" Dank sagen für Geldspenden, die meinen Aufenthalt in Göttingen möglich machten.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, August 1932.

Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt?

Markus Reiner in Easton, Pa.

(Eingegangen am 29. August 1932.)

1. Zu dem im Titel enthaltenen paradoxen Resultat kommt S. Erk in einer Diskussion der Literatur über die Viskosität des Quecksilbers[1]). Diese Diskussion erfolgte, um gegen Viskositätsmessungen von Tammann und Hinnüber[2]) die vorher für richtig erachteten Zahlen aufrechtzuerhalten. Diese wurden auch dann durch eine neue Bestimmung der Fluidität des Quecksilbers durch Bingham und Thompson bestätigt[3]). Ohne dies Resultat in Frage zu stellen, läßt sich aber zeigen, daß der eingangs angeführte, von Erk gezogene Schluß nicht zwingend ist und die experimentellen Tatsachen auch anders interpretiert werden können.

2. Wenn nämlich eine Flüssigkeit eine feste Wand nicht benetzt, so muß man sich vorstellen, daß die Flüssigkeit von der festen Wand durch eine dünne Schicht eines anderen Mediums getrennt ist[4]). Wenn kein anderer Stoff vorhanden ist, besteht dieses Medium aus dem Dampf der betreffenden Flüssigkeit. Bei den üblichen Viskositätsmessungen ist das Zwischenmedium *Luft*. Die Berechnung der Viskosität einer Flüssigkeit, die von der Wand der Kapillare durch eine Schicht eines anderen Mediums getrennt ist, habe ich durchgeführt[5]). Ist φ' die *wie gewöhnlich* berechnete Fluidität der Flüssigkeit, φ ihre *wahre* Fluidität, Φ die Fluidität der Wandschicht, ε deren Dicke und R der Radius der Kapillare, so besteht die Beziehung

$$\varphi' = \Phi - (\Phi - \varphi)\left(1 - \frac{\varepsilon}{R}\right)^4. \tag{1}$$

Wenn man in dieser Formel in erster Annäherung für $\left(1 - \frac{\varepsilon}{R}\right)^4 \sim 1 - 4\frac{\varepsilon}{R}$ setzt und für $\Phi - \varphi \sim \Phi$, so erhält man als Näherungsformel

$$\varphi' - \varphi \sim 4\frac{\varepsilon}{R}\Phi. \tag{2}$$

---

[1]) S. Erk, ZS. f. Phys. **47**, 886, 1928.

[2]) G. Tammann u. J. Hinnüber, ZS. f. anorg. Chem. **167**, 230, 1927.

[3]) E. C. Bingham u. Th. R. Thompson, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2878, 1928.

[4]) E. C. Bingham, Fluidity and Plasticity. S. 30. New York 1922.

[5]) M. Reiner, Phys. ZS. **33**, 499, 1932; Journ. of Rheol. **2**, 337, 1931.

Die wie gewöhnlich berechnete Fluidität unterscheidet sich daher von der wahren Fluidität in erster Annäherung um eine Größe, die dem Radius der Kapillare umgekehrt proportional ist.

3. Fragen wir uns, ob der Effekt groß genug ist, um mit den Mitteln der Viskosimetrie beobachtet werden zu können. Betrachten wir Versuche bei Zimmertemperatur, so ist $\Phi > 5000$. Der Radius der Kapillare war im Falle der Bingham-Thompsonschen Versuche $R = 0{,}012$ cm. ε ist jedenfalls größer als 10^{-8}, da der Durchmesser einfach gebauter Moleküle von dieser Größenordnung ist. Daher ist $\varphi' - \varphi > 0{,}016$. Die beobachtete Fluidität des Quecksilbers bei Zimmertemperatur ist < 66. Dies gibt

$$\frac{\varphi' - \varphi}{\varphi'} > 0{,}024\,\%. \tag{3}$$

Diese untere Grenze liegt weit unterhalb der Fehlergrenze von 0,1 %, die sich z. B. mit dem Binghamschen Instrument erreichen läßt. Sie kann sich daher in den gewöhnlichen Messungen nicht fühlbar machen und der Effekt braucht in diesen Fällen nicht berücksichtigt zu werden. Es kann jedoch die Grenze für $\varphi' - \varphi/\varphi'$ hinaufgesetzt werden, dadurch, daß man den Radius kleiner nimmt. So hat R. Bulkley[1]) Kapillaren mit Radien von 9,35 und 5,59 μ (zu anderen Zwecken) verwendet. Überdies ist wohl ε um vieles größer als die oben angenommene untere Grenze. Durch sehr genaue Versuche mit Kapillaren von der Größenordnung 5 bis 10 μ ließe sich daher vielleicht feststellen, ob so eine meßbare Luftschicht existiert. und im bejahenden Falle sowohl ihre Dicke als auch die Viskosität der Luft in derart dünnen Schichten bestimmen.

Zusatz bei der Korrektur. Wie ich nachträglich erfahre, ist eine der Formel (1) gleichwertige Formel unabhängig auch von Schofield und Scott Blair abgeleitet worden[2]).

Easton Pa., Gayley Chemical Laboratory, Lafayette College, Juli 1932.

---

[1]) R. Bulkley, Bur. of Stand. Journ. of Res. **6**, 89, 1931.

[2]) R. K. Schofield u. G. W. Scott Blair, Journ. phys. chem. **35**, 1212, 1931.

Entgegnung zu der Arbeit von M. Reiner: „Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt?“[1]).

Von **S. Erk** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 22. September 1932.)

Wenn man die Frage nach dem Haften einer nicht benetzenden Flüssigkeit so behandelt, wie es Herr Reiner hier getan hat, so enthält sie in sich einen Widerspruch. Denn wie Herr Reiner ausführt, berührt die Flüssigkeit die Wand nicht unmittelbar, folglich hat es zunächst keinen Sinn, zu fragen, ob sie an ihr haftet oder nicht.

Ich stimme Herrn Reiner darin vollkommen bei, daß man zwischen einer Wand und der sie nicht benetzenden Flüssigkeit eine Gashaut annehmen muß, und daß durch diese Gashaut unter Umständen ein Fehler in der Zähigkeitsmessung verursacht werden kann. Dieser Fehler ist aber bestimmt so klein, daß er weit unterhalb der heute erreichbaren Meßgenauigkeit liegt. Die Feststellung dieser Tatsache, über die ich mit Herrn Reiner einig bin, ist deshalb wichtig, weil in den letzten Jahren mehrmals versucht wurde[2]), Unstimmigkeiten, die bei Zähigkeitsmessungen auftraten, durch „Gleitung“ zu erklären. Demgegenüber stelle ich fest, daß es bis jetzt in keinem einzigen Falle gelungen ist, ein Gleiten einer tropfbaren — benetzenden oder nicht benetzenden — Flüssigkeit an einer festen Oberfläche nachzuweisen. Auch die von Reiner[3]) erwähnte Untersuchung von konzentrierter $LiCl$-Lösung durch Scott Blair und Schofield[4]) hat nicht ein Gleiten an der Wand (oder, wie Reiner es ausdrückt, einen endlichen Koeffizienten der äußeren Reibung, wie bei Gasen) ergeben, sondern nur das Vorhandensein einer Grenzschicht mit kleinerer Viskosität als die der übrigen Flüssigkeit, also den von Reiner geschilderten Fall einer „Schmierschicht“ ($\alpha < 1$).

Während also nach allen Erfahrungen und auch nach theoretischen Überlegungen ein Geschwindigkeitssprung zwischen Flüssigkeit und Wand als ausgeschlossen gelten kann, besteht natürlich die Möglichkeit, daß sich

---

[1]) ZS. f. Phys. **79**, 139, 1932.

[2]) G. Tammann u. J. Hinnüber, a. a. O.; S. Erk, ZS. f. phys. Chem. (A) **140**, 309, 1929.

[3]) M. Reiner, Phys. ZS. **33**, 499, 1932.

[4]) G. W. Scott Blair u. R. K. Schofield, Phil. Mag. **11**, 890, 1931.

zwischen Flüssigkeit und Wand eine dünne Schicht einer anderen Flüssigkeit einschiebt. Die physikalischen Erscheinungen und die mathematische Behandlung solcher Schichten sind von Reiner, a. a. O., ausführlich behandelt, so daß hier dieser Hinweis genügen kann. Dagegen muß ich kurz darauf eingehen, wie Herr Reiner in der vorstehenden Zuschrift die Größenordnung des Fehlers abgeschätzt hat, der durch eine solche Zwischenschicht verursacht werden kann. Herr Reiner setzt nämlich für die Fluidität der (adsorbierten) Lufthaut den Wert $\Phi > 5000$ ein, also den von Luft unter normalen Verhältnissen. Wenn das richtig wäre, müßte sich die Lufthaut nach verhältnismäßig kurzer Zeit durch einfaches Spülen mit der Versuchsflüssigkeit entfernen lassen. Es ist aber genugsam bekannt, wie außerordentlich stark eine Gas- oder Wasserdampfhaut an einer festen Oberfläche haftet. Eine derartige adsorbierte Gashaut befindet sich in einem Zustand, der wesentlich verschieden von dem eines Gases unter normalen Verhältnissen ist; es dürfte daher wohl richtig sein, der Gashaut eine sehr große Zähigkeit, also eine sehr kleine Fluidität zuzusprechen. Die Reinerschen Gleichungen der vorstehenden Zuschrift gelten dann nicht mehr, da Φ sich dem Wert Null nähert. Die Strömung verläuft dann einfach so, als ob die Kapillare um die Dicke der Gashaut enger wäre. Es wird also mit den von Herrn Reiner für φ, ε und R verwendeten Zahlen:

$$\frac{\varphi' - \varphi}{\varphi} = -\frac{4\varepsilon}{R} = \frac{-4 \cdot 10^{-8}}{0{,}012} = \sim -3 \cdot 10^{-6} = \sim -0{,}0003\ \%.$$

Der Fehler ist folglich erstens bedeutend kleiner als nach Reiner, zweitens besitzt er das entgegengesetzte Vorzeichen, d. h. die wahre Fluidität ist *größer* als die nach der Poiseuilleschen Formel berechnete. Dabei ist aber zu bedenken, daß man bei der im allgemeinen üblichen Methode des Auswägens einer Kapillare mit einer Flüssigkeit nicht R erhält, sondern $R - \varepsilon$. Es dürfte dabei gleichgültig sein, ob die zum Auswägen verwendete Flüssigkeit die Kapillarwand benetzt oder nicht; denn die Gashaut ist in beiden Fällen vorhanden und nur selten dürfte der Fall eintreten, daß die adsorbierte Gashaut durch die Flüssigkeit von der Wand verdrängt oder in der Flüssigkeit gelöst wird.

Man wird also das Verhalten der Gashaut bei den hier zur Debatte stehenden Vorgängen wohl richtig erfassen, wenn man sie als einen festen Bestandteil der Kapillarwand betrachtet. Und in diesem Sinne ist allerdings die als Überschrift von Herrn Reiner gesetzte Frage unbedingt zu bejahen.

Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, September 1932.

Halbklassische Theorie der chemischen Bindung[1]).

Von **W. Heitler** in Göttingen, zurzeit Moskau.

(Eingegangen am 29. September 1932.)

Die Quantentheorie der homöopolaren Bindung läßt sich als Eigenwertproblem einer Hamiltonfunktion von *kanonischen Variablen* schreiben. Hier erscheint die Zahl der Valenzstriche zwischen zwei Atomen als eine ganzzahlig gequantelte Größe, ähnlich wie die Zahl der Lichtquanten in der Diracschen Theorie. Wenn man die kanonischen Variablen als c-Zahlen auffaßt, gelangt man zu einer *„klassischen Theorie"*. Als dynamische Größen kommen dabei noch die Austauschintegrale vor. Es lassen sich allgemeine Lösungen für die gesamte aliphatische Chemie angeben, bei denen Bindung einfach da herrscht, wo Valenzstriche sind. Die *Bindungsenergie* setzt sich dabei *additiv* aus Beiträgen der einzelnen Valenzstriche zusammen, jeder Valenzstrich trägt den Wert des Austauschintegrals zur Bindung bei.

Einleitung.

Die quantenmechanische Theorie der homöopolaren chemischen Bindung wurde in letzter Zeit zu einem allgemein anwendbaren Schema erweitert. Dieses besteht in der Hauptsache aus einer „Algebra der Valenzstrichkombinationen"[2]); dabei treten als Parameter, die die spezielle Wechselwirkung zwischen den Atomen bestimmen, die *Austauschintegrale* auf, die man größenordnungsmäßig teils durch Rechnung, teils aus der Erfahrung kennt (zweiatomige Moleküle).

Soweit die Theorie bis jetzt angewandt wurde, gab sie qualitativ die Wirklichkeit in allen Einzelheiten wieder, so insbesondere das Absättigungsphänomen der Valenzen, die Aktivierungsvorgänge bei gewissen Prozessen usw.[1]). Der Anwendung auf große Moleküle, insbesondere auf die organische Chemie, sind aber Grenzen gesetzt, weil der algebraische Apparat alsdann hoffnungslos langwierig wird. Doch sind gerade hier wichtige allgemeine Fragen zu beantworten. So ist es Aufgabe der Theorie, das primitivste Grundprinzip der organischen Chemie *allgemein* abzuleiten, nämlich, daß man die Atome im allgemeinen einfach so zu Molekülen aneinanderfügen kann, wie wenn jedes Atom so viele Haken hätte, als seine Valenzzahl beträgt. Dies wurde bisher nur von Fall zu Fall gezeigt. Ferner setzt sich die Bindungsenergie erfahrungsgemäß in ziemlich guter

[1]) Eine ausführlichere Darstellung, hauptsächlich der Anwendungen erscheint demnächst zusammen mit anderen Ergebnissen in einer Arbeit von Schuchowitzki und dem Verfasser in der Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion.

[2]) Zusammenfassende Berichte: M. Born, Ergebn. d. exakt. Naturw. Bd. 1931, und W. Heitler, Handb. d. Radiol. Bd. VI, im Erscheinen.

Näherung *additiv* aus den Beiträgen der einzelnen Valenzstriche zusammen, wovon in der Theorie bis jetzt keine Spur zu sehen ist.

Es möge deshalb im folgenden kurz eine Vereinfachung der Theorie skizziert werden, die diese Fälle allgemein zu behandeln erlaubt. Sie ist — und dies sei von vornherein scharf betont — schweren Einwänden ausgesetzt. Nur die außerordentliche Einfachheit und Allgemeinheit von Theorie und Ergebnissen mag es rechtfertigen, sie doch einmal auszusprechen.

§ 1. Bisherige Fassung der Theorie. Die Theorie stellt sich zur Aufgabe, die Wechselwirkung von verschiedenen beliebigen Atomen $A, B, C \ldots$ zu untersuchen. Die Voraussetzungen, die hierbei gemacht werden, sind wie üblich: Jedes der Atome sei in einem *bestimmten* Zustand; das Atom A etwa in einem solchen, wo sein Spinmoment den Wert

$$s_a = n_a/2 \tag{1}$$

besitzt, d. h. seine n_a Elektronen haben parallelen Spin. Diese Annahme ist dann berechtigt, wenn die chemische Bindungsenergie klein gegen die Termdifferenzen der Atome ist. Die gegenteilige Annahme wäre etwa die, daß die chemische Bindungsenergie groß gegen die Wechselwirkung der Elektronen innerhalb eines Atoms ist. Sie wird z. B. von Pauling und Slater[1]) in ihrer Theorie der gerichteten Valenzen gemacht. Wir wollen aber einstweilen an dem ersten Grenzfall festhalten, weil er einfacher ist; im übrigen läßt sich die Theorie auch ohne weiteres auf den zweiten Fall ausdehnen.

Ferner beschränken wir uns auf das Störungsproblem erster Näherung, nehmen Orthogonalität statt Fastorthogonalität der Atomeigenfunktionen an, und betrachten nur Atome in S-Zuständen[2]).

Die Theorie führt auf das folgende allgemeine Schema:

Bei der Wechselwirkung entstehen nach dem Vektormodell etwa f_s Zustände mit dem Gesamtspin s. Die Wechselwirkung*senergien* ε sind die Eigenwerte eines Operators H, der auf die Funktionen eines f_s-dimensionalen Funktionenraumes wirkt. Wir betrachten zuerst diesen Funktionenraum, dann den Operator H.

Mit A_1, A_2 bezeichnen wir die beiden Spinfunktionen eines Elektrons, das zum Atom A gehört, entsprechend mit B_1, B_2 die Spinfunktionen eines Elektrons von B. Die Klammer

$$[AB] = A_1 B_2 - A_2 B_1 = \text{inv.} \tag{2}$$

[1]) L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 1931; Phys. Rev. **37**, 1185, 1931; J. C. Slater, ebenda **37**, 481, 1931; **38**, 1109, 1931.

[2]) Diese Annahme dient nur zur Vereinfachung und ist prinzipiell nicht nötig.

ist dann gegenüber Spindrehungen *invariant* und bedeutet die gegenseitige Absättigung der beiden Spins zu einem resultierenden Spin Null.

Betrachten wir zuerst Zustände mit dem Gesamtspin $s = 0$, so sind die Funktionen unseres Funktionenraums alle Invarianten:

$$\varphi_{p_{ab}\, p_{ac}\, p_{bc} \ldots} = [AB]^{p_{ab}}\, [AC]^{p_{ac}}\, [BC]^{p_{bc}} \ldots \tag{3}$$

Da das Atom A n_a freie Elektronen enthalten soll, so muß dabei

$$\left.\begin{aligned} p_{ab} + p_{ac} + p_{ad} + \cdots &= n_a \\ \text{und entsprechend} \qquad p_{ba} + p_{bc} + p_{bd} + \cdots &= n_b \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

sein; p_{ab} bedeutet nach (3) ersichtlich die Zahl der Elektronenpaare, die zwischen A und B gebildet sind, oder chemisch: die Zahl der *Valenzstriche* zwischen A und B[1]). Jede der Funktionen (3) repräsentiert also eine ganz bestimmte Valenzstrich*konfiguration*. Wir nennen φ_p eine „*reine Valenzfunktion*".

Ist der Gesamtspin $s > 0$, so führen wir nach Weyl formal ein neues „Atom L" ein mit dem Spin s, das den Gesamtspin der anderen Atome absättigt. Wir bilden dann wieder alle Funktionen (3) mit der Bedingung

$$p_{al} + p_{bl} + p_{cl} + \cdots = 2s.$$

Es genügt also auch in diesem Fall, nur die Invarianten von der Art (3) zu betrachten.

Die Anzahl der Funktionen (3) ist größer als die Dimensionszahl f unseres Raumes. In der Tat besteht für je vier Atome eine lineare Beziehung

$$[AB][CD] + [AC][DB] + [AD][BC] = 0. \tag{5}$$

Die Zahl der auf Grund von (5) *unabhängigen* Funktionen (3) ist stets $= f$.

Für praktische Zwecke ist es wichtig, daß man nach G. Rumer[2]) sehr leicht eine allgemeine Vorschrift zur Konstruktion einer unabhängigen Basis von Valenzfunktionen (3) angeben kann: Um dem Vorzeichen der

---

[1]) Die Bezeichnung von p_{ab} als Zahl der Elektronenpaare hat genauer folgenden Sinn: Der resultierende Spin s_{ab} eines Atompaares A, B hat im allgemeinen als Spin eines Teilsystems keinen scharfen Wert. Man kann nur Wahrscheinlichkeiten für seine verschiedenen Werte angeben. In der Funktion (3) aber sind die Wahrscheinlichkeiten für alle Werte von s_{ab} *Null*, für die

$$s_{ab} > s_a + s_b - p_{ab}$$

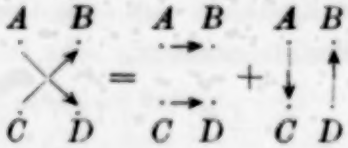
ist. Die p_{ab} „Paare" drücken also den Wert von s_{ab} *mit Sicherheit* unter die Grenze

$$s_{ab} \leq s_a + s_b - p_{ab}$$

herab. In diesem Sinne kann man von Elektronenpaaren reden.

[2]) G. Rumer, Göttinger Nachr., im Druck.

Klammer $[A\,B]$ gerecht zu werden, veranschaulichen wir sie durch einen „*gerichteten Valenzstrich*". Dann drückt sich (5) so aus:



(5′)

Wenn wir uns nun alle Atome $A, B, C \ldots$ auf einem Kreis angeordnet denken (das hat natürlich gar nichts mit der wirklichen Anordnung der Atome im Raum zu tun!), dann können alle Valenzstrichkonfigurationen, bei denen sich zwei Valenzstriche kreuzen, in solche aufgelöst werden, wo die Kreuzung vermieden wird. Die Zahl dieser „*kreuzungslosen*" Valenzstrichkonfigurationen ist stets gleich f. Sie sind ferner alle unabhängig und spannen daher den f-dimensionalen Funktionenraum wirklich auf. Dagegen sind sie keineswegs orthogonal.

Wir denken uns auf diese Weise eine unabhängige Basis von Valenzfunktionen (3) ausgesucht, die wir auch kurz mit

$$\varphi_1,\ \varphi_2 \cdots \varphi_f$$

bezeichnen.

Nun zum Energieoperator H. Ist C die Coulombenergie, $(A\,B)$ das *Austauschintegral* zwischen den Atomen A und B, so ist

$$H = C + \sum_{a,\,b} (A\,B)\, t_{a\,b}, \tag{6}$$

wobei t_{ab} gewisse Austauschoperatoren sind. Für sie hat H. Weyl[1]) zuerst die einfache Form angegeben:

$$t_{a\,b} = n_a - A\,\frac{\partial}{\partial B}\left(B\,\frac{\partial}{\partial A}\right). \tag{7}$$

Dabei meint das Symbol $B\,\dfrac{\partial}{\partial A}$, man soll die Valenzfunktion nach A differenzieren und dann an Stelle der differenzierten Klammer eine Klammer mit B an die Stelle von A setzen. Also z. B.

$$B\,\frac{\partial}{\partial A}\,[A\,C]^{p_{a\,c}} = p_{a\,c}\,[A\,C]^{p_{a\,c}-1}\,[B\,C].$$

Wie man sofort sieht, erzeugt t_{ab} aus irgendeiner Funktion φ_i ein lineares Aggregat von anderen Funktionen (3), die man dann nach (5′) stets auf unsere unabhängige Basis zurückführen kann.

Setzt man also das Eigenwertproblem

$$H\,\varphi_i = \varepsilon\,\varphi_i$$

[1]) H. Weyl, Göttinger Nachr. 1931.

an, so erhält man f lineare Gleichungen, oder eine f-reihige Determinante für ε, welches dann eine Funktion der Austauschintegrale, die als Parameter in der Determinante vorkommen, wird. Die Eigenfunktionen nullter Näherung sind lineare Aggregate von reinen Valenzzuständen. Die physikalische Bedeutung dieser Tatsache wurde schon in einer früheren Note diskutiert[1]).

§ 2. Kanonische Transformation. Wir können den Operator t_{ab} noch in einer anderen Form darstellen. Man überzeugt sich nämlich sehr leicht, daß die Wirkung von $-t_{ab}$ einfach darin besteht, daß jeder Valenzstrich, der von A ausgeht (etwa nach X), je einmal mit jedem Valenzstrich, der von B ausgeht (etwa nach Y), seine Endpunkte vertauscht; und zwar unter Beibehaltung des auf A und B bezogenen Richtungssinnes. Ein Valenzstrich von A nach B vertauscht einfach seine Richtung. Es ist also

$$t_{ab}\,\varphi = p_{ab}\,\varphi - \sum_{X,\,Y} p_{ax}\,p_{by}\,\varphi \cdot \frac{[A\,Y]\,[B\,X]}{[A\,X]\,[B\,Y]},$$

oder wenn wir einen Operator definieren:

$$\Delta_{ab}^{xy}\,\varphi\,(p_{ax}, p_{ay}, \ldots) = p_{ax}\,p_{by}\,\varphi\,(p_{ax}-1,\ p_{by}-1,\ p_{ay}+1,\ p_{bx}+1) \quad (8)$$

wird

$$t_{ab}\,\varphi = p_{ab}\,\varphi - \sum_{x,\,y} \Delta_{ab}^{xy}\,\varphi, \quad (9)$$

wo die Summe über *alle* x, y, mit Ausnahme von a und b, zu erstrecken ist.

Spalten wir hier noch die Glieder

$$\Delta_{ab}^{xx}\,\varphi = p_{ax}\,p_{bx}\,\varphi$$

ab, so wird

$$t_{ab}\,\varphi = [p_{ab} - \sum_{x} p_{ax}\,p_{bx} - \sum_{x \neq y}{}' (\Delta_{ab}^{xy} + \Delta_{ab}^{yx})] \cdot \varphi. \quad (10)$$

Den Operator Δ_{ab}^{xy} wollen wir noch weiter zerlegen. Es sei

$$\left.\begin{aligned} \delta_{ax}^{+}\,\varphi\,(p_{ax}) &= \varphi \cdot [A\,X] = \varphi\,(p_{ax}+1), \\ \delta_{ax}^{-}\,\varphi\,(p_{ax}) &= \varphi\,\frac{1}{[A\,X]} = \varphi\,(p_{ax}-1), \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

und dabei sei $\delta_{ax}^{+} = -\,\delta_{xa}^{+}$, $\delta_{ax}^{-} = -\,\delta_{xa}^{-}$. Dann ist

$$\Delta_{ab}^{xy} = \delta_{ay}^{+}\,\delta_{bx}^{+}\,\delta_{ay}^{-}\,\delta_{bx}^{-}\,p_{ax}\,p_{by}. \quad (12)$$

Unser Ziel ist nun, den Operator Δ_{ab}^{xy} als Produkt von ***kanonisch konjugierten*** Operatoren zu schreiben. Zu diesem Zweck normieren wir die Funktionen φ noch etwas um:

$$\psi(p_{ax}\cdots) = \frac{\varphi\,(p_{ax}\cdots)}{\sqrt{p_{ax}!\,p_{ay}!\cdots}}. \quad (13)$$

[1]) W. Heitler, Phys. Rev. **38**, 243, 1931.

Wenn nun

$$t_{ab}\,\psi = \frac{t_{ab}\,\varphi}{\sqrt{p_{ax}!\cdots}}$$

sein soll, so wird der Operator Δ_{ab}^{xy}

$$\Delta_{ab}^{xy}\,\psi = \sqrt{(p_{ay}+1)\,(p_{bx}+1)}\;\delta_{ay}^{+}\,\delta_{bx}^{+}\,\delta_{ax}^{-}\,\delta_{by}^{-}\,\sqrt{p_{ax}\,p_{by}}\,\psi. \tag{14}$$

Wir können ferner einen Operator p_{ax} definieren, der mit dem Wert von p_{ax} multipliziert werden soll, der *hinter* ihm im Argument der Valenzfunktion vorkommt. Er ist dann mit δ_{ax} nicht vertauschbar:

$$\left.\begin{aligned} p_{ax}\,\delta_{ax}^{+} &= \delta_{ax}^{+}\,(p_{ax}+1),\\ p_{ax}\,\delta_{ax}^{-} &= \delta_{ax}^{-}\,(p_{ax}-1).\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Führen wir nun zwei Operatoren

$$\left.\begin{aligned} p_{ax}^{1/2}\,\delta_{ax}^{+} &= \gamma_{ax},\\ \delta_{ax}^{-}\,p_{ax}^{1/2} &= \gamma_{ax}^{*},\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

ein, so wird im Raum der Funktionen ψ

$$\Delta_{ab}^{xy} = \gamma_{ay}\,\gamma_{bx}\,\gamma_{ax}^{*}\,\gamma_{by}^{*}. \tag{17}$$

Die Operatoren γ erfüllen sehr einfache Relationen. Nach (15) ist

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{ax}\,\gamma_{ax}^{*} &= p_{ax},\\ \gamma_{ax}^{*}\,\gamma_{ax} &= p_{ax}+1.\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Also

$$\gamma_{ax}^{*}\,\gamma_{ax} - \gamma_{ax}\,\gamma_{ax}^{*} = 1. \tag{19}$$

$\frac{h}{2\pi i}\,\gamma_{ax}^{*}$ und γ_{ax} sind also *kanonisch konjugiert*. Man kann etwa γ_{ax} als „Koordinate" und $\frac{h}{2\pi i}\,\gamma^{*}{}_{x}$ als Impuls auffassen.

Die Zahl der Valenzstriche zwischen zwei Atomen A und X ist jetzt ein Operator $p_{ax} = \gamma_{ax}\,\gamma_{ax}^{*}$, der vermöge (19) bekanntlich die *ganzen Zahlen* 0, 1, 2, ... als Eigenwerte besitzt. Dabei ist stets

$$n_a \cdot 1 = \sum_x p_{ax} \tag{4}$$

mit H vertauschbar. Die Valenzzahlen der Atome sind natürlich Integrale der Bewegung.

Die Valenzstrichzahlen p_{ax} erscheinen hier formal als ähnliche Größen wie die Zahl der Lichtquanten in der Diracschen Theorie. Einen ganz ähnlichen Formalismus hat kürzlich auch F. Bloch[1]) für die Größe des Spins eines Atoms bei der linearen einvalentigen Kette entwickelt; die vorliegende Arbeit schließt sich formal an die Blochsche eng an.

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **74**, 295, 1932.

Es bleibt noch die Frage, ob die anderen Operatoren, z. B. γ_{ax} und γ^*_{ay}, vertauschbar sind oder nicht. Dies scheint zunächst nicht der Fall zu sein. Zwischen den Valenzfunktionen $\varphi(p_{ab}\ldots)$ besteht die lineare Beziehung (5). Diese drückt sich auch in einer Relation

$$(\gamma_{ab}\gamma_{cd} + \gamma_{ac}\gamma_{db} + \gamma_{ad}\gamma_{bc})\,\psi = 0 \tag{20}$$

aus. Da γ^*_{ab} nicht mit γ_{ab} vertauschbar ist, so kann es auch nicht mit allen γ_{ac}, γ_{ad} usw. vertauschbar sein (alles immer nur im Raume der Funktionen ψ!).

Die Theorie wird dadurch sehr verwickelt und unschön. Wir wollen deshalb versuchen, sie etwas anders zu formulieren. Vergessen wir, daß wir die Valenzfunktionen φ mit ihrer linearen Relation (5) als Spininvarianten aus der allgemeinen Quantenmechanik gewonnen haben. Betrachten wir einfach das Eigenwertproblem der Hamiltonfunktion (6) mit

$$t_{ab} = p_{ab} - \sum_x p_{ax}\,p_{bx} - \sum_{x\neq y}{}' (\gamma_{ay}\gamma_{bx}\gamma^*_{ax}\gamma^*_{by} + \gamma_{ax}\gamma_{by}\gamma^*_{ay}\gamma^*_{bx}) \tag{21}$$

und mit den Vertauschungsrelationen (19), und fassen wir glattweg alle γ als *unabhängige* Variable, d. h. als vertauschbar, auf:

$$\left.\begin{aligned}\gamma_{ax}\gamma_{ay} - \gamma_{ay}\gamma_{ax} &= 0,\\ \gamma_{ax}\gamma^*_{ay} - \gamma^*_{ay}\gamma_{ax} &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Um das Eigenwertproblem zu formulieren, lassen wir H auf eine Ψ-Funktion wirken. In dieser Funktion $\Psi(p_{ax}, p_{ay}, \ldots)$ können aber jetzt die Argumente $p_{ax}\ldots$ *alle* möglichen Werte annehmen, die nur natürlich (4) erfüllen müssen. Eine lineare Relation der Art (5) oder (20) besteht aber *nicht*. Die verschiedenen möglichen Wertesysteme von $p_{ax}\ldots$ entsprechen nun *allen* denkbaren Valenzstrichkombinationen, auch solchen, bei denen die Valenzstriche sich kreuzen. Sie sind alle voneinander unabhängig.

Wir haben jetzt nicht f, sondern mehr, etwa g Valenzfunktionen. Das Eigenwertproblem führt dann zu einer g-reihigen Determinante und liefert g — also jedenfalls *zuviel* — Eigenwerte. Die Eigenfunktionen, die zu diesen g Eigenwerten gehören, sind sicher Linearaggregate dieser g Valenzfunktionen Ψ_i.

$$\Phi_i = \sum_{k=1}^{g} c_{ik}\,\Psi_k.$$

Wenn wir hier nun *nachträglich* die lineare Relation (5) zwischen den Valenzfunktionen Ψ_k einführen, so müssen wir zur richtigen Theorie zurückkommen. Wenn für eine Linearkombination Φ_i die Eigenwertgleichung galt $H\Phi_i = \varepsilon\Phi_i$, so gilt sie natürlich auch jetzt noch. Unter den g Eigenwerten müssen also die f *richtigen* Eigenwerte enthalten sein. Die übrigen

überzähligen Eigenfunktionen $\Phi_{f+1} \dots \Phi_g$ müssen aber jetzt *identisch verschwinden*, sind also keine Eigenfunktionen mehr. Die überzähligen Eigenwerte $\varepsilon_{f+1} \cdots \varepsilon_g$ fallen weg.

Man kann also die „richtige" Theorie auch so formulieren: Zuerst löse man das Eigenwertproblem H mit den *vertauschbaren* Operatoren γ_{ax}, $\gamma_{ay} \dots$ in einem Raum von Funktionen der *unabhängigen* Variablen p_{ax}, $p_{ay} \dots$ Dann treffe man aber eine Auswahl unter den Lösungen, lasse nämlich alle Lösungen weg, deren Eigenfunktion beim Einführen der Relation (5) identisch verschwindet.

§ 3. Halbklassische Theorie. Nachdem wir in (21) die Hamiltonfunktion in kanonischen Variablen ausgedrückt haben, liegt es nahe, zu einer Art klassischen Theorie überzugehen. Dies geschieht dadurch, daß wir von jetzt ab alle γ und γ^* als vertauschbare c-Zahlgrößen ansehen. $\frac{h}{2\pi i}\gamma^*_{ab}$ übernimmt die Rolle des Impulses, γ_{ab} die der Koordinaten.

Hier entsteht sofort wieder die Schwierigkeit: Was wird aus der linearen Relation (5) bzw. (20)? Diese kann schwerlich in eine klassische Theorie eingehen, da sie auf dem Superpositionsprinzip der Eigenfunktionen beruht, das klassisch keinen Sinn hat.

Man vermeidet diese Schwierigkeit, wenn man, wie am Schluß des vorigen Paragraphen ausgeführt, die $\gamma_{ab}, \gamma_{ac} \dots$ alle als unabhängige Variable betrachtet, und im Quantenproblem dann eine bestimmte Auswahl unter den Lösungen trifft. In der klassischen Theorie muß aber dieses Auswahlprinzip verlorengehen. Es läßt sich klassisch, wo es keine Eigenfunktionen und keine diskreten Lösungen gibt, gar nicht formulieren.

Der Übergang von der klassischen Theorie zur Quantentheorie besteht also in zwei Dingen: 1. dem Einführen der Vertauschungsrelation, 2. dem Auswahlprinzip, das auf der Relation (5) beruht. Dies ist gewiß nicht allzu befriedigend. Aber es ist nicht unbefriedigender als die Einführung des Pauliprinzips in der Quantenmechanik. Auch hier muß man, um von der klassischen Theorie zur Quantentheorie überzugehen, nicht nur die Vertauschungsrelationen einführen, sondern nachträglich eine bestimmte Auswahl der Lösungen treffen. Dieses Auswahlprinzip läßt sich aber klassisch nicht formulieren.

Wie sieht nun die klassische Theorie aus? Die Hamiltonfunktion (21) führt sofort auf die kanonischen Bewegungsgleichungen (γ = Koordinate, $\frac{h}{2\pi i}\gamma^*$ = Impuls):

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial t} &= \frac{\partial H}{\partial \gamma^*_{ab}}, \\ \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \gamma^*_{ab}}{\partial t} &= -\frac{\partial H}{\partial \gamma_{ab}}, \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

mit $H = C + \sum_{a,\,b} (A\,B)\, t_{ab}$, wo t_{ab} durch (21) gegeben ist. Hierbei ist natürlich für $p_{ab} = \gamma_{ab}\gamma^*_{a\,b}$ zu setzen.

γ und γ^* sind jetzt einfach konjugiert komplex, also

$$\gamma_{a\,b} = \sqrt{p_{a\,b}}\, e^{i\lambda_{a\,b}},\quad \gamma^*_{a\,b} = \sqrt{p_{a\,b}}\, e^{-i\lambda_{a\,b}}. \tag{24}$$

Nach (23) werden im allgemeinen γ_{ab} und also auch p_{ab} sich zeitlich ändern. Die Valenzstrichzahlen p_{ab} brauchen keine ganzen Zahlen mehr zu sein. Man überzeugt sich aber leicht, daß die Größe

$$n_a = p_{ab} + p_{ac} + p_{ad} + \cdots \tag{4}$$

ein *Integral* bleibt. Die Valenzzahl eines Atoms behält also auf alle Fälle ihren ganzzahligen Wert.

Bevor wir die Lösungen der Bewegungsgleichungen untersuchen, müssen wir uns klar werden, *wann* der Übergang zu dieser klassischen Theorie erlaubt ist. Er ist es in der Tat in den praktisch vorkommenden Fällen *gar nicht*. Er wäre erlaubt, wenn die Valenzstrichzahlen p_{ab} große Zahlen wären. Sie sind aber in Wirklichkeit 1, 2 oder höchstens 3. Trotzdem werden wir die Theorie auf solche Fälle anwenden, in der Erwägung, daß schließlich die klassische Mechanik eine Reihe von Erscheinungen auch bei kleinen Quantenzahlen richtig wiedergibt. Vielleicht dürfen wir etwas Ähnliches auch hier hoffen. Jedenfalls werden die Ergebnisse den Versuch rechtfertigen.

Die Bewegungsgleichungen (23) lassen sich natürlich nicht allgemein integrieren. Man kann aber leicht sehr allgemeine Lösungen angeben. Wir interessieren uns für solche Lösungen, bei denen die Valenzstrichzahlen p_{ab} *konstant* sind.

Aus (23) und (21) folgt sofort

$$\frac{h}{2\pi i}\,\frac{1}{(A\,B)}\,\dot{p}_{a\,x} = \sum_{b,\,y} (\gamma_{a\,x}\gamma_{b\,y}\gamma^*_{a\,y}\gamma^*_{b\,x} - \gamma_{a\,y}\gamma_{b\,x}\gamma^*_{a\,x}\gamma^*_{b\,y}). \tag{25}$$

Es ist also stets $\dot{p} = 0$, wenn alle „gemischten Glieder" $\gamma_{a\,x}\gamma_{b\,y}\gamma^*_{a\,y}\gamma^*_{b\,x}$ usw. *verschwinden*. Die gemischten Glieder verschwinden nun nach (24) immer dann, wenn in einem bestimmten Augenblick nirgends vier Atome ringförmig durch Valenzstriche verbunden sind:

Wenn dies also nicht der Fall ist, ist $\dot{p} = 0$ und wir erhalten eine Lösung für alle Zeiten, wenn wir alle p const setzen.

$$p_{ab} = \text{const}. \tag{26}$$

Eine solche Valenzstrichkonfiguration ist zeitlich stationär; die Energie ist dann nach (21)

$$\varepsilon = H = C + \sum_{a,b} (A\,B)\, p_{ab} - \sum_{a,b} \sum_{x} (A\,B)\, p_{ax}\, p_{bx}. \tag{27}$$

Wenn wir beachten, daß ein positives Austauschintegral $(A\,B)$ *Anziehung* zwischen A und B bedeutet, so sagt diese Formel aus: *Je zwei Atome, die durch Valenzstriche verbunden sind, ziehen sich an. Jeder Valenzstrich trägt den Wert des Austauschintegrals zur Bindungsenergie bei* [Glied $(A\,B)\, p_{ab}$]. Zwei Atome, die gemeinsam mit einem dritten Atom X durch Valenzstriche verbunden sind, stoßen sich ab mit der Energie $-(A\,B)\, p_{ax} p_{bx}$. Die tiefste mögliche Energie erhalten wir, wenn wir benachbarte Atome durch Valenzstriche verbinden, etwa so, wie es in der chemischen Formel geschieht. Dann sind auch die p ganzzahlig[1]).

Dieser Befund entspricht genau den Vorstellungen, die die organischen Chemiker vom Bau der Moleküle entwickelt haben. Nur die Abstoßung zwischen Atomen, die mit einem dritten Atom verbunden sind, dürfte neu sein. Man sieht also, in welcher Näherung sich alle diese Vorstellungen aus der Quantenmechanik ergeben.

Man könnte denken, daß es in dieser Theorie keine Absättigung der Valenzen gibt. Da die p nicht ganzzahlig sein müssen, so könnte ein n-wertiges Atom auch z. B. 2 n H-Atome mit je einer halben Valenz binden. Die Gesamtenergie ist aber, da n ein Integral ist, nach (27) nur ebenso groß, wie wenn n H-Atome mit ganzer Valenz gebunden sind. Ein solches Molekül wäre also mindestens thermodynamisch instabil. Wenn man will, kann man zudem die Ganzzahligkeit der p als „Quantenpostulat" fordern, ähnlich wie in der Quantentheorie der vorquantenmechanischen Zeit.

Eine ausführlichere Diskussion der Ergebnisse an Hand des Erfahrungsmaterials folgt in der eingangs zitierten Arbeit.

Trins (*Tirol*) und *Moskau*, September 1932.

---

[1]) Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, daß (27) nicht auf die C=C-Doppelbindung anzuwenden ist, da für diese, wie wir aus der Tatsache der Nichtfreidrehbarkeit wissen, der ^3P-Term des C-Atoms wichtig ist. Dagegen ist (27) für die —C≡N-Bindung u. a. anwendbar.

Über das Zustandekommen des spektralen selektiven Photoeffektes an dünnen Alkalimetallhäuten.

Von **R. Suhrmann** und **A. Schallamach** in Breslau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. September 1932.)

Es wird experimentell nachgewiesen, daß ein bei 343 mμ gelegenes, spektrales selektives Maximum von $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Coulomb/cal an einer unsichtbaren Kaliumhaut auf einem Silberspiegel bei einer Bedeckung > monoatomar auch dann auftritt, wenn der Spiegel frei von adsorbierten Gasresten durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellt wurde. Als trennende Zwischenschicht für die das selektive Maximum hervorrufenden fein verteilten Kaliumatome kann also auch die unmittelbar auf dem Silberspiegel sitzende polarisierte Kaliumatomschicht dienen. — Bei einer Bedeckung < monoatomar zeigt die im allgemeinen normal ansteigende Empfindlichkeitskurve der Metalloberfläche einen Sattel an der gleichen Stelle, an welcher die Reflexionskurve des Silbers ein Minimum besitzt, ein weiterer Beweis für die Ansicht, daß die Elektronenauslösung bei dieser Bedeckung im Trägermetall erfolgt und die Alkaliatome in diesem Fall in der Hauptsache nur die Austrittsarbeit der Metalloberfläche herabsetzen.

Einleitung.

Nach der heutigen Ansicht ist das Auftreten des spektralen selektiven Maximums bei *kompaktem* Alkalimetall daran geknüpft, daß möglichst fein verteiltes Alkalimetall von dem kompakten Metall durch eine *Zwischenschicht* getrennt ist, die aus einer Verbindung des betreffenden Alkalimetalls bestehen kann und das fein verteilte Metall irgendwie (chemisch oder durch Adsorption) anzulagern vermag. Wird die Zwischenschicht durch eine Substanz gebildet, die Alkalimetall *nicht* bindet, wie z. B. Paraffin, so kommt das selektive Maximum nicht zustande[1]).

Bei *dünnen Alkalihäuten* auf einer leitenden Unterlage aus irgendeinem anderen Metall kann das spektrale Maximum ebenfalls durch eine solche Zwischenschicht verursacht werden, wie z. B. die Versuche von de Boer und Teves zeigen, die als Unterlage einen Silberspiegel benutzten, auf den sie eine dünne Salzschicht (CaF_2, BaF_2) als Zwischenschicht aufdampften[2]). Das auf das Salz aufgebrachte, fein verteilte Cäsium wurde durch Adsorption gebunden. In anderen Fällen, in denen man ein spektrales Maximum beobachtete, wurde die Metallunterlage zunächst oxydiert und dann die Alkalimetallhaut aufgedampft[3]).

---

[1]) Bezüglich der Literatur vgl. Simon-Suhrmann, Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung, S. 27ff. Berlin, Springer 1932.

[2]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **65**, 489, 1930; **73**, 192, 1931; **74**, 604, 1932.

[3]) N. R. Campbell, Phil. Mag. **6**, 633, 1928; L. R. Koller, Phys. Rev. **33**, 1082, 1929; R. Suhrmann, ZS. f. Elektrochem. **37**, 678, 1931.

Auf Grund dieser Untersuchungen sollte man annehmen, daß eine Alkalimetallhaut auf der *reinen* Oberfläche eines anderen Metalls, z. B. Platin, keine selektive, sondern eine *normale* Empfindlichkeitskurve aufweisen würde, da bei einer *reinen* Metallunterlage die trennende Zwischenschicht fortfallen würde[1]). Die gegenteiligen Befunde von Suhrmann und Theissing an Kaliumhäuten auf einem Platinspiegel[2]) und von Ives und Briggs an Natrium und Cäsium auf Silberspiegeln[3]), die bei einer Schichtdicke > monoatomar ein spektrales Maximum ergaben, wären dann dahin zu deuten, daß die bei diesen Versuchen benutzten kompakten Metallspiegel vor dem Aufdampfen des Alkalimetalls nicht genügend entgast werden konnten, also die Alkalihaut nicht unmittelbar der reinen Metalloberfläche auflag.

Um die Frage zu entscheiden, ob auch Kaliumhäute auf *reiner* Metallunterlage bei bestimmter Schichtdicke ein selektives spektrales Maximum besitzen, stellten wir die im folgenden beschriebenen Versuche an, bei denen wir als Trägermetall einen durch Verdampfen im Hochvakuum unter allen Vorsichtsmaßnahmen hergestellten Silberspiegel, als Alkalimetall reinstes Kalium, verwendeten.

Ausführung der Versuche.

Die für die Versuche benutzte lichtelektrische Zelle ist in Fig. 1 abgebildet. Sie bestand aus Wolframglas[4]) und war mit einem aufgeschmolzenen Quarzfenster A von 25 mm Durchmesser, einer Anodenzuführung B, einer Kathodenzuführung C, einem Ansatzrohr D und einem Rohr mit Adsorptionskohle E, versehen. Die Kathodenzuführung in C endete in einem dünnen, auf der Innenwandung der Zelle aufgeschmolzenen Platinblech F. In den Tubus des Rohres B waren zwei Zuführungen eingeschmolzen, die mit einer Wolframspirale in Verbindung standen. Oberhalb der Glühspirale war ein Schirm aus vakuum-geschmolzenem Nickelblech G angebracht. Das Rohr B mit seinem inneren Tubus war zunächst noch nicht mit der Zelle verschmolzen, sondern bei H abgetrennt.

Vorbereitung der Zelle. Das Rohr B wurde zunächst in einem an der Hochvakuumapparatur angeschmolzenen Rezipienten gebracht, um die

---

[1]) N. R. Campbell, Photoelectric Cells and their Applications 1930, S. 10.
[2]) R. Suhrmann u. H. Theissing, ZS. f. Phys. **55**, 701, 1929.
[3]) H. E. Ives u. H. B. Briggs, Phys. Rev. **38**, 1477, 1931.
[4]) Das für die Zelle benutzte Wolframglas wurde uns freundlichst von der Osram-G. m. b. H., Zweigniederlassung Weisswasser, O.-L., überlassen. Es bewährte sich sehr gut durch seine vorzüglichen Eigenschaften, insbesondere durch sein hohes Isolationsvermögen.

Wolframspirale durch elektrisches Glühen von allem okkludierten Wasserstoff zu befreien. Dann erst wurde ein Stück vakuumgeschmolzenes Silber in die Spirale eingeführt, das Rohr E der gründlich gereinigten und an Luft ausgeheizten Zelle mit entgaster Adsorptionskohle gefüllt und das Rohr B bei H angeschmolzen. Nachdem die Zelle bei J an die Hochvakuumapparatur angesetzt war, entgasten wir nochmals Zelle und Kohle durch Erhitzen auf 360° C. Nun wurde das Silber durch Glühen der Wolframspiralen vorsichtig bei Klebvakuum und bei heißer Kohle verdampft. Es bildete auf dem Boden der Zelle einen scharf abgegrenzten Spiegel, der mit der Platinfolie F in Kontakt stand. Jetzt wurde das bereits vorher im Vakuum destillierte Kalium bei Klebvakuum in die Vorlage K eindestilliert, die Zelle bei J abgeschmolzen und das Kohlerohr E in flüssige Luft getaucht, in der es während des ganzen Versuches verblieb.

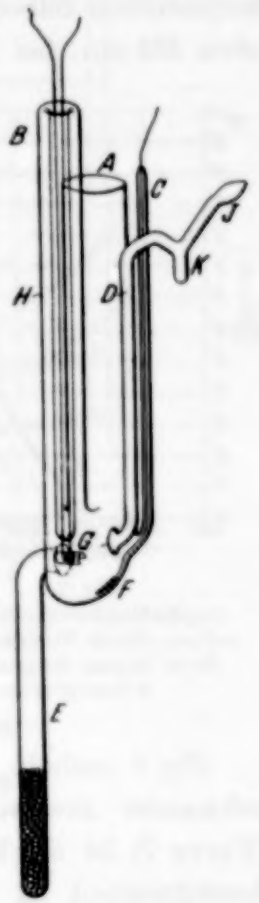


Fig. 1.
Lichtelektrische Zelle.

Optische Anordnung zur Aufnahme der Empfindlichkeitskurven. Das Licht entweder einer Quarzquecksilberlampe oder einer Wolframlampe mit Quarzfenster nach Gehlhoff fiel in einen Quarzmonochromator mit doppelter Zerlegung. Das spektral zerlegte Licht gelangte entweder über ein rechtwinkliges Quarzprisma in eine mit Thermosäule und Panzergalvanometer ausgeeichte Vergleichsphotozelle[1]) oder, nachdem es durch das rechtwinklige Quarzprisma nach unten umgelenkt war, in die Meßzelle.

Reihenfolge der Versuche. Um eine Kontrolle für den Reinheitsgrad der Silberoberfläche zu haben, bestimmten wir zunächst deren Empfindlichkeitskurve. Dann destillierten wir einen Kaliumhauch aus der Vorlage K in das Rohr D und einen unsichtbaren Bruchteil hiervon auf den Silberspiegel. Nach jedem Einbringen von Kalium wurde die Empfindlichkeitskurve gemessen. Währenddem lag die Anode an einem Fadenelektrometer nach Lutz-Edelmann; die Kathode stand mit der Spannungsbatterie von 150 Volt in Verbindung, deren positiver Pol geerdet war. Zur Messung der Photoströme diente die Zeitmeßmethode.

[1]) Vgl. R. Suhrmann, Phys. ZS. **29**, 811, 1928; Simon-Suhrmann, Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung, S. 230. Berlin, Springer 1932.

Die gesamten Versuche wurden zweimal mit dem gleichen Resultat durchgeführt.

Messungsergebnisse.

In Fig. 2 ist die Empfindlichkeitskurve des reinen, durch Verdampfung hergestellten Silberspiegels eingetragen. Die langwellige Grenze liegt bei etwa 265 mμ; bei Bestrahlung mit der Quecksilberlinie 265,5 mμ konnte keine Elektrometeraufladung mehr beobachtet werden. Im zweiten Versuch hatten die Werte für die reine Silberoberfläche dieselbe Größenordnung wie beim ersten, die langwellige Grenze lag bei 275 mμ. Da Silber, dessen Oberfläche durch Elektronenbeschießung von Gasen befreit ist, eine Grenze von etwa 260 mμ aufweist[1]) und andererseits eine mit atomarem Wasserstoff beladene Silberoberfläche eine langwellige Grenze von etwa 370 mμ besitzt[1]), so ist sicher, daß der Silberspiegel weitgehend *frei* von adsorbiertem Wasserstoff war. Das Vorhandensein von adsorbiertem Sauerstoff oder Stickstoff ist auf Grund des angewendeten Verfahrens zur Herstellung der Zelle *nicht* anzunehmen[2]).

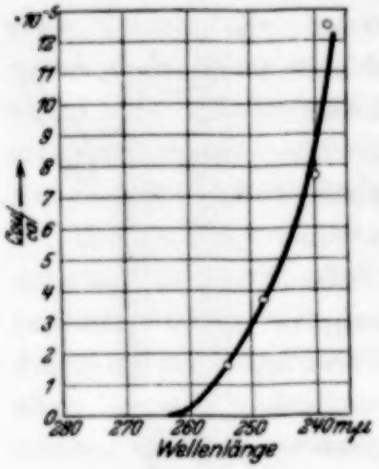


Fig. 2.
Empfindlichkeitskurve eines reinen, durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellten Silberspiegels

Fig. 3 enthält die Empfindlichkeitskurven des Silberspiegels bei zunehmender Besetzung mit Kalium. Bei der schwächsten Bedeckung (Kurve I) ist die langwellige Grenze am weitesten zurückgeschoben, die Austrittsarbeit ist also groß, die Besetzungsdichte mit Kaliumatomen < monoatomar. Die Empfindlichkeitskurve steigt im allgemeinen normal an, weist aber bei 317 mμ einen Sattel auf. Wie man aus Fig. 4 ersieht, in welcher dieselbe Kurve vergrößert und gleichzeitig die Reflexionskurve des Silbers (gestrichelt) eingetragen ist, fällt dieser Sattel mit dem Reflexionsminimum, d. h. der Stelle größter Eindringungstiefe des Lichtes bei Silber zusammen, er ist also durch die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens des Silbers bedingt[3]).

---

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. Elektrochem. **35**, 681, 1929; vgl. auch R. P. Winch, Phys. Rev. **37**, 1269, 1931.

[2]) Die langwellige Grenze einer im Hochvakuum kurz geglühten Silberfolie liegt bei 315 mμ (R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925), eine solche Silberoberfläche ist also bei weitem nicht so gasfrei, wie der obige Silberspiegel.

[3]) Den gleichen Sattel zeigten die Empfindlichkeitskurven eines mit Kalium bedeckten, vorher schwach oxydierten Silberspiegels, solange die Schichtdicke

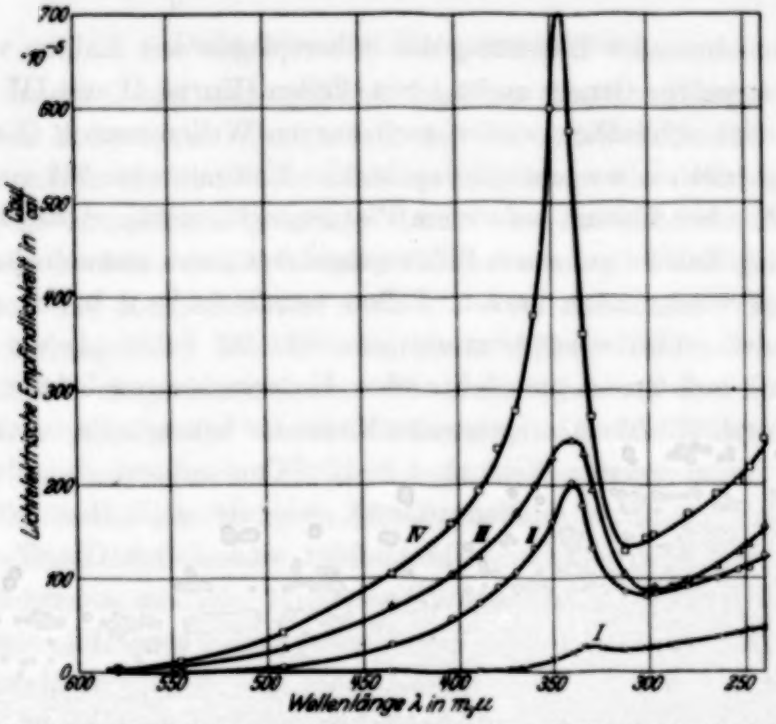


Fig. 3. Empfindlichkeitskurven eines mit unsichtbaren Kaliumhäuten bedeckten reinen Silberspiegels. *I* Bedeckung < monoatomar; *IV* Bedeckung > monoatomar; *II* und *III* Bedeckung dazwischen liegend.

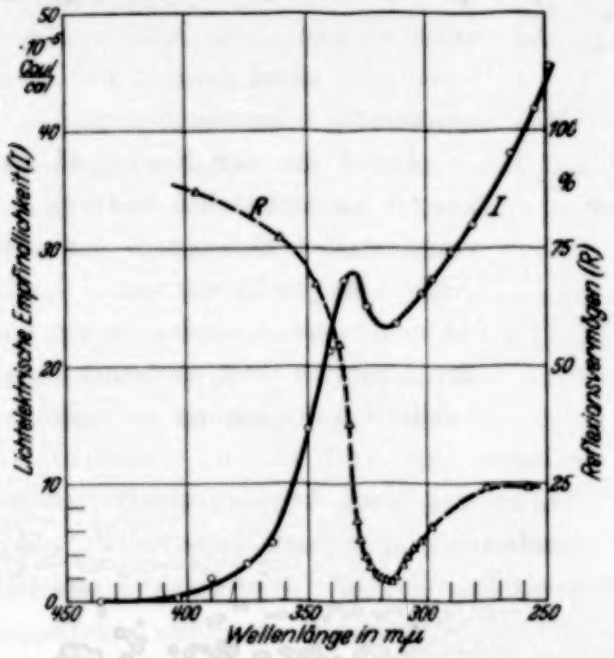


Fig. 4. Empfindlichkeitskurve *I* aus Fig. 3 vergrößert. Reflexionsvermögen *R* des Silbers in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

des Kaliums nicht größer als monoatomar war (R. Suhrmann, ZS. f. Elektrochem. **37**, 678, 1931). Auf die Untersuchungen von Ives und Briggs über das Verhalten von Natrium- und Cäsiumhäuten auf Silberspiegeln kommen wir weiter unten zurück.

Mit zunehmender Besetzung des Silberspiegels mit Kalium verschiebt sich die langwellige Grenze zu längeren Wellen (Kurve II und III in Fig. 3) und zieht sich schließlich wieder nach kurzen Wellen zurück (Kurve IV); gleichzeitig tritt ein ausgeprägtes spektrales Maximum bei 343 mμ deutlich hervor. Wie bei Kalium auf einem Platinspiegel, erscheint das Maximum also auch bei Kalium auf einem Silberspiegel erst dann, wenn die langwellige Grenze sich wieder nach kurzen Wellen verschiebt [1]), d. h. die Austrittsarbeit wieder größer wird; letzteres geschieht bei Schichtdicken > monoatomar, wie auf Grund glühelektrischer Untersuchungen bekannt ist [2]).

Die Empfindlichkeit im spektralen Maximum betrug beim ersten Versuch $0{,}7 \cdot 10^{-2}$, beim zweiten Versuch $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Coulomb/cal, lag also in der Größenordnung, wie sie z. B. bei kompaktem Kalium beobachtet wird, dessen Oberfläche durch atomaren Wasserstoff oder ein anderes reaktionsfähiges Gas sensibilisiert wurde. Fig. 5 zeigt, daß die spektrale Lage des selektiven Maximums in beiden Versuchen übereinstimmt, sie ist also wohl als Materialkonstante für eine unsichtbare Kaliumhaut > monoatomar auf einem reinen Silberspiegel anzusprechen. Das Auftreten des Maximums ist jedenfalls nicht durch auf dem Metallspiegel adsorbierte Gasreste bedingt.

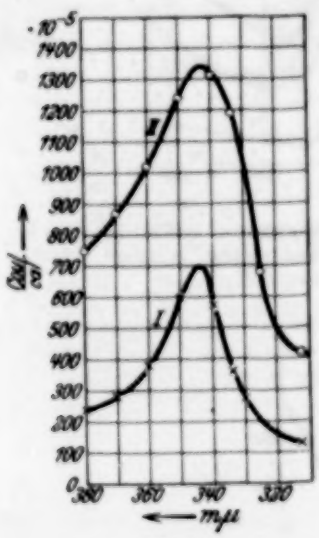


Fig. 5.
Spektrales Maximum an unsichtbaren Kaliumhäuten (Bedeckung > monoatomar) auf reinen Silberspiegeln in zwei Versuchen.

Die Form der Kurven II und III in Fig. 3 kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß bei zunehmender Besetzung des Silberspiegels mit Kalium erstens immer mehr Oberflächenstellen mit Atomen bedeckt werden, womit eine Herabsetzung der Austrittsarbeit verbunden ist; und daß sich zweitens Kaliumatome an einzelnen Stellen bereits in mehreren Atomlagen angehäuft haben — nach J. Brady etwa fünf Atomschichten [3]) —, so daß dort bereits selektiv emittiert wird. Mit zunehmender Kaliumbedeckung nehmen diese Stellen immer mehr zu, bis schließlich ein größerer Teil der Oberfläche selektiv emittiert und sich das spektrale Maximum steil hervorhebt.

---

[1]) R. Suhrmann u. H. Theissing, l. c.

[2]) Vgl. W. Schottky u. H. Rothe im Handb. d. Experimentalphysik, Bd. **13**, Teil 2, S. 160ff.

[3]) J. J. Brady, Phys. Rev. **37**, 230, 1931; **39**, 546, 1932 (kurze Sitzungsberichte).

Diskussion der Messungsergebnisse.

Wie in der Einleitung erwähnt, folgt aus Untersuchungen an Oberflächen von kompaktem Alkalimetall, daß die spektrale Selektivität dann auftritt, wenn an der Oberfläche Alkalimetallteilchen oder -atome existieren, die von der kompakten Unterlage durch eine Zwischenschicht getrennt sind, welche das fein verteilte Metall zu binden vermag. Die obigen Versuche zeigen, daß bei Monoschichten auch die erste auf einem *reinen* Spiegel eines elektronegativen Metalls adsorbierte Alkalischicht die Rolle der *Zwischenschicht* übernehmen kann. Die unmittelbar auf dem Trägermetall adsorbierten Alkaliatome werden bekanntlich in der Weise *polarisiert*, daß das Valenzelektron in die Unterlage hineingezogen wird. Die Elektronenaffinität der kombinierten Oberfläche ist hierdurch geringer als die des kompakten Alkalimetalls. Infolgedessen werden die nächstfolgenden Atomschichten keinesfalls in gleicher Weise wie die erste Schicht polarisiert, sondern eher im *entgegengesetzten* Sinne[1]). Es ist denkbar, daß diese Atome hierdurch die Möglichkeit erlangen, mehr Lichtenergie zu absorbieren oder ihr Valenzelektron bei Bestrahlung mit Licht eines bestimmten Spektralgebietes leichter abgeben zu können. Werden noch weitere Atomschichten aufgebracht — nach Brady zwölf Atomlagen —, so geht die entgegengesetzt gerichtete Polarisation allmählich verloren und damit auch die ausgeprägte spektrale Selektivität.

Das *Spektralgebiet*, in welchem das Maximum auftritt, ist nach Ives durch die optischen Eigenschaften des Trägerspiegels und des Alkalimetalls bedingt, es ist nach Ives der Wellenlängenbereich, in welchem die über der Spiegeloberfläche vorhandenen stehenden Wellen ihr Intensitätsmaximum unmittelbar an der Oberfläche besitzen[2]). Diese Anschauung scheint allerdings mit dem Versuchsergebnis von Fleischmann[3]), der eine selektive spektrale Lichtabsorption bei dünnen Kaliumhäuten beobachtete, nicht recht vereinbar, es sei denn, daß beide Ursachen gleichzeitig zusammenwirken.

Die kürzlich von Teichmann vertretene Ansicht[4]), daß für das Zustandekommen des selektiven Photoeffektes eine *halbleitende Unterlage* (für die dünne Alkalischicht) erforderlich sei, an welcher bei Belichtung ein Sperrschichtphotoeffekt auftritt, entspricht nicht unserem Versuchsergebnis, denn die erste an dem Silberspiegel adsorbierte Kaliumschicht

[1]) Vgl. W. Schottky u. H. Rothe, l. c., S. 167.
[2]) H. E. Ives, Phys. Rev. **38**, 1209, 1931.
[3]) R. Fleischmann, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1931, S. 252.
[4]) H. Teichmann, Ann. d. Phys. (5) **13**, 649, 1932.

dürfte wohl nicht die Eigenschaften einer halbleitenden Unterlage besitzen. Das Vorhandensein einer Sperrschicht beim selektiven Photoeffekt hat Teichmann *nicht* nachgewiesen.

Ebenso wie bei den vor kurzem von Ives und Briggs veröffentlichten Versuchen an Natrium bzw. Cäsiumhäuten auf Spiegeln aus kompaktem Silber[1]), tritt auch bei unseren Kurven das prinzipiell verschiedene Verhalten von Alkalihäuten in Schichtdicken kleiner bzw. größer als monoatomar deutlich in Erscheinung. Während bei einer Bedeckung > monoatomar das selektive Maximum erscheint, macht sich bei einer Bedeckung < monoatomar nur das *Reflexionsminimum des Silbers* bei 316 mμ geltend, eine weitere Bestätigung für die Ansicht, daß bei einer derartig geringen Bedeckung mit Alkaliatomen die Lichtabsorption in der Unterlage erfolgt und die Alkaliatome im wesentlichen nur die Austrittsarbeit der Oberfläche herabsetzen. An der Stelle des Reflexionsminimums dringt das Licht bis zu einer Tiefe ein, aus der ein größerer Bruchteil der (infolge der Belichtung) energiereicheren Elektronen nicht mehr an die Oberfläche gelangen kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für ihre wertvolle Unterstützung unseren ergebensten Dank sagen.

---

[1]) H. E. Ives u. H. B. Briggs, Phys. Rev. **40**, 802, 1932.

Die *N*-Reihe der Elemente 73 Ta—81 Tl. I.

Von **Torsten Magnusson** in Upsala.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1932.)

Mit einem Plangitterspektrometer für Hochvakuum werden die Linien $N_{IV}N_{VI}$ und $N_{V}N_{VI,\,VII}$ für die Elemente 73 Ta, 74 W, 76 Os, 77 Ir, 78 Pt, 79 Au und 81 Tl gemessen. Für höhere Elemente ist es noch nicht gelungen, diese Linien wiederzufinden. Es wird auch die *K*-Absorptionskante der Kohle gemessen.

In einer Arbeit von J. Thibaud und A. Soltan[1]) aus dem Jahre 1927 haben diese für die Elemente Ta, W, Pt und Au zwei Linien gemessen, die sie als Übergänge zwischen dem N_{IV}- bzw. N_{V}-Niveau und dem $O_{II,\,III}$-Niveau, also zu der eigentlichen *N*-Serie gehörend, deuteten. Sie wiesen jedoch daraut hin, daß eine gute Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Frequenzwerten und den Frequenzdifferenzen der N_{IV}- und der $N_{VI,\,VII}$-Niveaus für die eine Linie und der N_{V}- und der $N_{VI,\,VII}$-Niveaus für die andere besteht. Die Hauptquantenzahl bleibt bei diesen Übergängen unverändert, und solche Übergänge sind nach den gewöhnlichen Auswahlregeln im kurzwelligen Röntgengebiet verboten. Die Verfasser haben darum die zuerst erwähnte Erklärung für die wahrscheinlichste gehalten. Idei[2]) hat später mit Hilfe der von ihm erhaltenen genaueren Werte der Energieniveaus der *N*- und *O*-Schalen zeigen können, daß die Linien als verbotene Übergänge vom N_{VI}- zum N_{IV}-Niveau und vom $N_{VI,\,VII}$- zum N_{V}-Niveau erklärt werden müssen. Thibaud hat in einer später erschienenen Publikation[3]) diese Erklärung ebenfalls für richtig gehalten. In der vorliegenden Arbeit sind diese beiden Linien für die Elemente Ta, W, Os, Ir, Pt und Au und für Tl nur die Linie $N_{V}N_{VI,\,VII}$ erhalten und gemessen worden. Nach Abschluß der hier mitgeteilten Untersuchungen hat C. del Rosario[4]) für die Elemente Ta, W, Au, Hg diese beiden Linien und für Ir die $N_{V}N_{VI,\,VII}$-Linie gemessen.

Die Wellenlängenbestimmungen sind mit einem Plangitterspektrometer für Hochvakuum[5]) ausgeführt worden. In Fig. 1 ist das Spektrometer mit der Röntgenröhre wiedergegeben. Eine Skizze des Spektrometers ist als Fig. 8 in der oben erwähnten Arbeit[5]) zu finden. In der neueren

---

[1]) J. Thibaud u. A. Soltan, C. R. **185**, 642, 1927; Journ. de phys. **8**. 484, 1927.

[2]) S. Idei, Nature **123**, 643, 1929.

[3]) J. Thibaud, C. R. **188**, 1394, 1929.

[4]) C. del Rosario, Phys. Rev. **41**, 136, 1932.

[5]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 435, 1930.

Ausführung des Spektrometers[1]), die benutzt worden ist, wird die von einem Halter mit Konus getragene photographische Platte von der Seite eingeführt. Von der anderen Seite ist eine zylindrisch drehbare Blende über den Plattenhalter geschoben. In der Röntgenröhre ist der Typus der Konusse in der Weise verändert, daß die außen geschliffenen Konusse an der Röhre befestigt sind, wodurch die Erwärmung des Isolators ver-

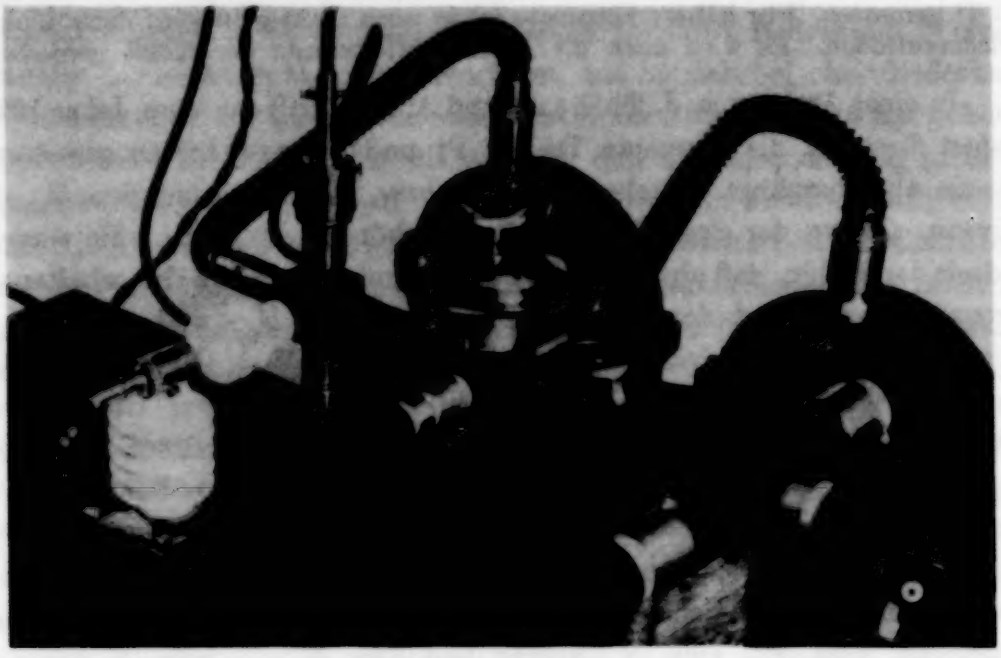


Fig. 1. Vakuum-Plangitter-Spektrometer.

mieden wird. Um eine möglichst große Intensität zu erreichen, ist die Röntgenröhre so gedreht, daß die Antikathode parallel zum Spalt steht. Der Brennfleck wird genau in die Spalt-Gitterebene einjustiert, was dadurch erreicht wird, daß die Antikathode, wie aus Fig. 2 hervorgeht, mit ihrem Konus über ein kurzes Stück biegsamer Tombakröhre verbunden ist. Mit Hilfe von vier Schrauben, die in einem an dem Konus befestigten Messingzylinder angreifen, und den vier Antikathodenflächen entsprechen, wird die gewünschte der vier Flächen leicht einjustiert.

Die untersuchten Elemente sind in der Form von Metallblechen benutzt worden, die auf die Antikathodenfläche festgekeilt, in einigen Fällen auch an dieser angelötet worden sind. Osmium wurde als Pulver verwendet. Die Röntgenröhre wird mit einer Glühkathode betrieben, und es wurde

[1]) Siehe auch M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 397 ff.

eine Platinaspirale mit Oxyd außer für die Wolframplatten benutzt. Die Spannung betrug etwa 3000 Volt und die Stromstärke etwa 50 mA.

Das verwendete Gitter war das im hiesigen Institut geritzte Plangitter Nr. 103 aus Glas mit 1800/3 Strichen/mm. Meistens wurde ein Einfallswinkel (φ) von 3° benutzt, aber einige Platten sind auch mit 2° aufgenommen worden. Der Abstand Spalt—Gitter betrug etwa 125 mm und der Abstand Gitter—Platte etwa 250 mm. Die Spaltbreite betrug 35 μ. Die Expositionszeiten sind mit dem oben erwähnten Effekt der Röntgenröhre zwischen

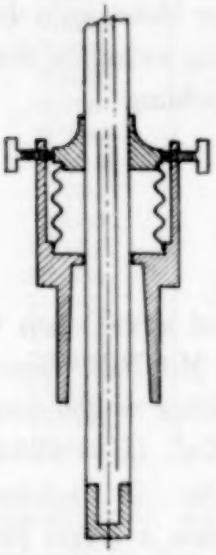


Fig. 2.
Die Antikathode der Röntgenröhre.

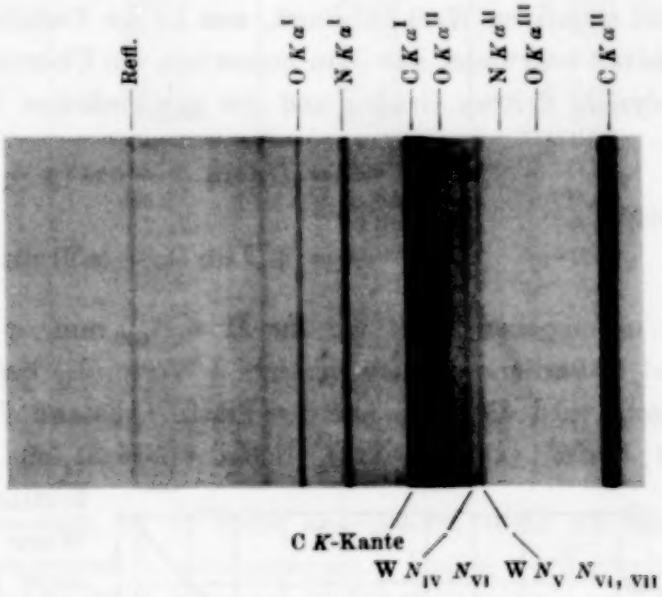


Fig. 3. Platte N 12. Vergrößerung 3mal.

2 und 4 Stunden variiert worden. Fig. 3 ist eine dreifache Vergrößerung der Platte N 12, die mit einem Einfallswinkel von 3° und einer Expositionszeit von 4 Stunden mit Wolframantikathode aufgenommen wurde. Das reflektierte Bild ist jedoch nicht mehr als 45 sec exponiert worden, wonach der direkt reflektierte Strahl abgeblendet wurde.

Der Abstand (x) auf der Platte zwischen der Mitte des direkt reflektierten Bildes und der der verschiedenen Linien wurde in einem Projektionskomparator mit kleiner Vergrößerung gemessen. Bei der Berechnung der gesuchten Wellenlänge ist folgende Gleichung dritten Grades benutzt worden:

$$n\lambda = ax + bx^2 + cx^3,$$

wo λ die Wellenlänge, n die Ordnung, x den gemessenen Abstand, a, b und c drei Konstanten bedeuten, die mit Hilfe von drei Bezugslinien bekannter

Wellenlängen bestimmt werden. Als Bezugslinien sind O $K\alpha^1$ [$\lambda = 23{,}57$ Å[1])], N $K\alpha^1$ ($\lambda = 31{,}56$) und gewöhnlich O $K\alpha^{II}$ benutzt. Wenn es nicht möglich war, die letztgenannte Linie zu messen, so hat N $K\alpha^{II}$ oder letzten Endes C $K\alpha^1$ ($\lambda = 44{,}54$) als dritte Bezugslinie gedient. Diese Linien werden bei den langen Expositionen aus dem Luftrest und dem Fettdampf in der Röhre erhalten.

Daß es erlaubt ist, höhere Terme als diejenigen dritten Grades im oben erwähnten Ausdruck für λ auch für eine kleine Extrapolation zu vernachlässigen, wird schon dadurch bewiesen, daß dieser Term bald positiven, bald negativen Wert annimmt, was in der Unsicherheit der Messungen der Platten begründet ist. Um numerisch die Übereinstimmung zwischen dem Polynom dritten Grades und der gewöhnlichen Gittergleichung

$$n\lambda = D\,[\cos\varphi - \cos(\varphi + \alpha)]$$

oder

$$n\lambda = 2\,D \sin(\varphi + \alpha/2) \sin\alpha/2$$

zu untersuchen, habe ich für $D = {}^1/_{600}$ mm, $\varphi = 3^0$ und α zwischen 0 und 4^0 variierend entsprechende λ-Werte (λ_1) berechnet. Mit Hilfe dieser Werte wird die Lage auf der Platte (Abstand Platte—Gitter = 250 mm) für O $K\alpha^1$ ($\lambda = 23{,}57$ Å), N $K\alpha^1$ ($\lambda = 31{,}56$) und C $K\alpha^1$ ($\lambda = 44{,}54$) bestimmt. Die in solcher Weise erhaltenen x-Werte für diese Bezugslinien geben dann die Konstanten a, b und c im Polynom, wonach auch mittels dieser die λ-Werte (λ_2) berechnet werden, die verschiedenen Werten in x und also auch in α entsprechen. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich zwischen den für dieselben α-Werte erhaltenen Werten von λ_1 und λ_2 und außerdem die Korrektion $\Delta\lambda_2 = \lambda_1 - \lambda_2$. Fig. 4 enthält ein Diagramm, das die Variation von $\Delta\lambda_2$ mit λ veranschaulicht. Hieraus sowie aus der Tabelle ergibt sich, daß die Abweichung zwischen den beiden verschiedenen Berechnungsweisen nicht früher als für $\lambda \geqq 63$ Å den Betrag von 0,05 Å erreicht. Wegen der Breiten der hier gemessenen Linien und der daraus folgenden

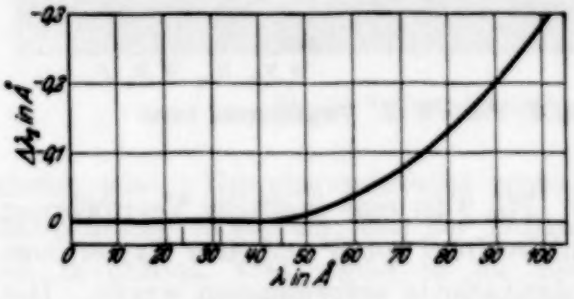


Fig. 4.

[1]) Å wird hier und im folgenden für X-E. · 10^3 benutzt, obgleich die Messungen sich auf die Kristallskale beziehen.

Tabelle 1.

x mm	$\alpha/2$	λ_1 Å	λ_2 Å	$\Delta\lambda_2$ Å
1,454	10′	5,36	5,37	— 0,01
2,909	20	11,28	11,28	0,00
4,363	30	17,76	17,76	0,00
5,091	35	21,21	21,21	0,00
5,527	38	23,35	23,35	0,00
5,672	39	24,07	24,08	— 0,01
5,818	40	24,80	24,79	+ 0,01
6,545	45	28,54	28,53	+ 0,01
6,981	48	30,84	30,83	+ 0,01
7,127	49	31,62	31,62	0,00
7,272	50	32,41	32,40	+ 0,01
7,999	55	36,43	36,41	+ 0,02
8,726	1° 0	40,58	40,58	0,00
9,308	1 4	44,01	44,00	+ 0,01
9,454	1 5	44,88	44,88	0,00
9,745	1 7	46,63	46,64	— 0,01
9,890	1 8	47,52	47,52	0,00
10,181	1 10	49,31	49,32	— 0,01
10,908	1 15	53,89	53,91	— 0,02
11,635	1 20	58,61	58,63	— 0,02
12,363	1 25	63,46	63,51	— 0,05
13,090	1 30	68,46	68,53	— 0,07
14,544	1 40	78,88	79,00	— 0,12
15,998	1 50	89,85	90,05	— 0,20
17,453	2 0	101,39	101,69	— 0,30

Schwierigkeit, sie zu vermessen, ist es nicht angebracht, mehr als eine Dezimale in den Wellenlängenwerten mitzunehmen. Die in vorliegender Arbeit gemessene längste Wellenlänge liegt bei 61 Å. Daraus geht hervor, daß die Benutzung des Polynoms dritten Grades bei der Berechnung der Wellenlängenwerte keinen Fehler in ihnen verursacht. Die Fehler rühren vielmehr von den Ausmessungen der Platten her. Nach den Differenzen zwischen verschiedenen Messungen zu urteilen, scheint es erlaubt, die Fehlergrenzen der Wellenlängenwerte auf $\pm$ 0,2 Å anzusetzen.

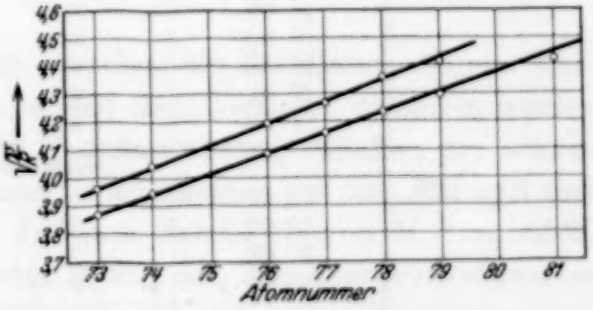


Fig. 5.

Tabelle 2 enthält die von den verschiedenen Platten erhaltenen Wellenlängenwerte. Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der gefundenen Werte von λ, ν/R und $\sqrt{\nu/R}$ ($R = 109737$). Das Diagramm in Fig. 5 veranschaulicht für die beiden Linien $N_{IV}N_{VI}$ und $N_{V}N_{VI,\ VII}$ die Änderung von $\sqrt{\nu/R}$

mit der Atomnummer. Es ergibt sich daraus, wie auch Thibaud und Soltan[1]) gefunden haben, eine lineare Beziehung zwischen $\sqrt{\nu/R}$ und der

Tabelle 2.
Wellenlängenwerte in Å aus den verschiedenen Platten erhalten.

Element	Platte Nr.	φ	N_{IV} N_{VI}	N_V $N_{VI, VII}$
73 Ta	N 53	3°	58,0	61,0
	N 54	3	58,2	60,9
	N 55	3	58,2	61,0
		Mittelwert	58,1	61,0
74 W	N 10	3°	55,6	58,5
	N 11	2	56,1	58,6
	N 12	3	56,0	58,6
	N 13	3	55,7	58,4
	N 46	3	55,8	58,4
	N 47	2	55,7	58,6
	N 48	3	55,6	58,5
		Mittelwert	55,8	58,5
76 Os	N 64	3°	51,8	54,5
	N 65	3	51,8	54,5
	N 66	3	51,9	54,9
		Mittelwert	51,8	54,6
77 Ir	N 56	3°	49,9	52,8
	N 57	3	50,0	52,7
	N 59	3	50,3	52,8
		Mittelwert	50,1	52,8
78 Pt	N 53	3°		51,0
	N 54	3		51,0
	N 55	3		51,1
	N 60	3	48,0	50,7
	N 61	3	48,1	50,9
	N 62	2	47,8	50,8
	N 63	2		50,9
		Mittelwert	48,0	50,9
79 Au	N 67	3°	46,9	49,4
	N 68	3	46,8	49,5
	N 69	3	46,6	49,3
		Mittelwert	46,8	49,4
81 Tl	N 72	3°		46,5
	N 74	3		46,6
	N 75	3		46,8
		Mittelwert		46,6

[1]) J. Thibaud u. A. Soltan, l. c.

Tabelle 3.

Element	Linie	λ Å	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
73 Ta	$N_{IV}\ N_{VI}$	58,1	15,68	3,960
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	61,0	14,94	3,865
74 W	$N_{IV}\ N_{VI}$	55,8	16,33	4,041
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	58,5	15,58	3,947
76 Os	$N_{IV}\ N_{VI}$	51,8	17,59	4,194
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	54,6	16,69	4,085
77 Ir	$N_{IV}\ N_{VI}$	50,1	18,19	4,265
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	52,8	17,26	4,155
78 Pt	$N_{IV}\ N_{VI}$	48,0[1])	18,99	4,358
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	50,9	17,90	4,231
79 Au	$N_{IV}\ N_{VI}$	46,8[1])	19,47	4,412
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	49,4	18,45	4,295
81 Tl	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	46,6	19,55	4,422

Atomnummer. Eine Krümmung der Linien, wie sie die Messungen von del Rosario[2]) zeigen, ist nicht zu bemerken. Die von ihm vermutete Abweichung von einer Geraden liegt sicherlich innerhalb der Fehlergrenzen. Es ist zwar möglich, daß es eine Abbiegung aus dem geradlinigen Verlauf für die niedrigsten und die höchsten Elemente gibt, für welche diese Röntgenlinien existieren, aber der in der vorliegenden Arbeit erhaltene Wert von $\sqrt{\nu/R}$ für die Linie $N_V N_{VI,\ VII}$ des Elements 81 Tl deutet in einem solchen Falle auf eine Krümmung im entgegengesetzten Sinne wie von del Rosario erhalten.

Tabelle 4 gibt einen Vergleich zwischen den Resultaten, die von Thibaud und Soltan, del Rosario und dem Verfasser gefunden werden sind. Man sieht daraus, daß die Übereinstimmung zwischen den älteren Messungen und den jetzt gegebenen im allgemeinen gut ist. Für ν/R sind auch die Werte wiedergegeben, die nach Tabelle 176a in M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen (1931), aus den Energieniveauwerten verschiedener Elemente berechnet werden können. Die Übereinstimmung zwischen den hier erhaltenen ν/R-Werten und den berechneten ist durchgehend sehr gut.

[1]) Diese Linien sind von O $K\alpha^{II}$ ($\lambda = 47{,}1$) beeinflußt, warum diese Wellenlängenwerte ein wenig unsicherer als die übrigen sind.

[2]) C. del Rosario, l. c.

Tabelle 4.

Element	Linie	λ in Å			$\frac{\nu}{R}$ in cm^{-1}			
		Thibaud u. Soltan	del Rosario	Vorliegender Arbeit	Thibaud u. Soltan	del Rosario	Vorliegender Arbeit	Berechnet
73 Ta . .	$N_{IV}\ N_{VI}$	58,3	58,3	58,1	15,6	15,6	15,68	15,9
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	61,4	61,3	61,0	14,8	14,8	14,94	15,0
74 W . .	$N_{IV}\ N_{VI}$	56,0	56,0	55,8	16,3	16,2	16,33	16,4
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	59,1	59,0	58,5	15,4	15,4	15,58	15,5
76 Os . .	$N_{IV}\ N_{VI}$			51,8			17,59	
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$			54,6			16,69	
77 Ir . .	$N_{IV}\ N_{VI}$ [1])			50,1			18,19	18,3
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$ [1])		53,0	52,8		17,2	17,26	17,3
78 Pt . .	$N_{IV}\ N_{VI}$	48,0		48,0	18,9		18,99	18,9
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	51,0		50,9	17,8		17,90	17,9
79 Au . .	$N_{IV}\ N_{VI}$	46,8	46,2	46,8	19,5	19,7	19,47	19,6
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$	49,4	48,9	49,4	18,4	18,6	18,45	18,5
80 Hg . .	$N_{IV}\ N_{VI}$		43,6			20,8		
	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$		46,4			19,6		
81 Tl . .	$N_{V}\ N_{VI,\ VII}$			46,6			19,55	19,6

Eine besondere Untersuchung über die Intensitäten der Linien ist nicht durchgeführt worden. Aus den verschiedenen Platten geht aber deutlich hervor, daß die $N_V N_{VI,\ VII}$-Linie stärker als die $N_{IV} N_{VI}$-Linie ist. Dies folgt auch daraus, daß auf einigen schwach exponierten Platten die vorige Linie gut meßbar ist, ohne daß es möglich ist, die spätere sicher zu messen.

Die Frage, für welche Elemente die Linien wirklich existieren, ist von großem Interesse. Nur zwischen den Elementen 73 Ta und 81 Tl sind diese Linien bisher erhalten worden. Thibaud sagt in der erwähnten Arbeit[2]), daß er sie unter anderem für 83 Bi und 90 Th gesucht hat, jedoch ohne sie wiederfinden zu können. 80 Hg habe ich noch nicht untersucht, aber del Rosario glaubt sie dort zu entdecken, obgleich er nicht ganz sicher ist,

[1]) Als das Manuskript fertig vorlag, veröffentlichten J. A. Prins u. A. J. Taken (ZS. f. Phys. **77**, 795, 1932) Messungen über diese beiden Linien. Ihre Resultate sind: $\lambda = 50{,}00$ und $52{,}54$ Å, $\nu/R = 18{,}23$ und $17{,}35$.

[2]) J. Thibaud, l. c.

ob die von ihm erhaltenen Linien wirklich vom Quecksilber herrühren. Für 82 Pb und 83 Bi hat er sie aber nicht finden können. Auch ich habe bei diesen Elementen die Linien gesucht, ebenfalls mit negativem Erfolg. Für 81 Tl wurde dagegen die langwellige Linie bei 46,6 Å erhalten. Dieser Wert liegt zwar nahe der Wellenlänge von Sauerstoff O $K\alpha''$ ($2\lambda = 47{,}1$), aber bei der Aufnahme der Thalliumplatten, N 72 — N 75, hatte ich ein so gutes Vakuum, daß O $K\alpha$ und N $K\alpha$ in der ersten Ordnung nur schwach auf den Platten hervorkamen. In Rücksicht auf das benutzte Gitter (vgl. das Spektrum in Fig. 3) ist folglich die Intensität der O $K\alpha''$-Linie so schwach, daß sie auf den Platten kaum zu sehen wäre. Die Schwärzungsintensität der erhaltenen Linie war jedoch mehr als doppelt so groß wie die der O $K\alpha'$. Daraus geht deutlich hervor, daß kein Zweifel über die Existenz der Tl $N_{\text{V}} N_{\text{VI, VII}}$-Linie bestehen kann. Daß die Tl $N_{\text{IV}} N_{\text{VI}}$-Linie dagegen nicht erschien, findet sicherlich eine Erklärung darin, daß sie ganz in der Nähe von C $K\alpha'$ liegen muß, warum sie im Vergleich mit dieser stark exponierten Linie nicht hervortreten kann. Als Bezugslinie auf den Thalliumplatten wurde außer O $K\alpha'$ und N $K\alpha'$ auch Pt $N_{\text{V}} N_{\text{VI, VII}}$, die von der Glühspirale herrührt, benutzt. Bei wie vielen Elementen diese Linien existieren, ist noch nicht möglich zu entscheiden. Weitere Untersuchungen auch für Elemente mit den nächst niedrigeren Atomnummern sind dafür erforderlich.

Wegen Absorption der Strahlung durch Fettdämpfe wurde auf einigen Platten die K-Absorptionskante der Kohle besonders gut erhalten. Die Wellenlänge wurde auf den Platten N 12 und N 13 zu 43,3 Å gemessen. Die Resultate sind also, C K-Kante: $\lambda = 43{,}3$ Å, $\nu/R = 21{,}04$ und $\sqrt{\nu/R} = 4{,}587$.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Manne Siegbahn, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, sage ich meinen besten Dank.

Upsala, Physikalisches Institut, September 1932.

Die Molekülabsorption der gemischten Halogenmoleküle im Vakuumultraviolett.

II. Mitteilung.

Von **H. Cordes** in Frankfurt a. M. und **H. Sponer** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1932.)

Es wurden mit einem Flußspatvakuumspektrographen großer Dispersion (2,3 Å/mm bei 1700 Å) die ultravioletten Absorptionsspektren von JCl und JBr neu aufgenommen. Die frühere Analyse wurde bestätigt und die Bandensysteme wurden vervollständigt. Neu untersucht wurde BrCl-Dampf, und die entsprechenden Absorptionssysteme wurden ausgemessen. Die oberen Zustände der ultravioletten diskreten Absorptionsspektren der drei untersuchten Moleküle werden als Komponenten eines Multipletts gedeutet, und zwar als $^3\Pi_0$ und $^3\Pi_1$. Das ziemlich jähe Abbrechen der Banden bei einem bestimmten Schwingungsquant des oberen Zustandes wird als Prädissoziationserscheinung aufgefaßt. Die beobachteten kontinuierlichen Absorptionen werden im Zusammenhang mit den ultravioletten und den bekannten im Sichtbaren gelegenen Absorptionssystemen diskutiert.

Einleitung.

Vor kurzem wurde über die Absorptionsspektren von Chlor und Brom, Jodchlorid und Jodbromid im Spektralbereich von 3000 bis 1560 Å berichtet[1]). Es zeigte sich, daß Chlor- und Bromdampf nur kontinuierliche Absorption besitzen. Im Jodchlorid und Jodbromid wurden außerdem diskrete Banden beobachtet. Diese führen zu zwei verschiedenen angeregten Elektronentermen. Über die in der Grenze sich ergebenden Dissoziationsprodukte konnte nichts Sicheres ausgesagt werden. Im Brom gefundene Banden wurden dem Bromchlorid zugeschrieben, da ihr Verhalten bei Druckänderung dem des Jodchlorids und Jodbromids völlig analog war und überdies die Banden mit zunehmender Reinigung des Broms schwächer wurden. Zweck dieser Arbeit ist, die Zuordnung der Elektronenterme der erwähnten diskreten Banden zu getrennten Atomtermen sicherzustellen. Ferner sollten die Bromchloridbanden näher untersucht werden.

Apparatur und Methode.

Bezüglich einer Beschreibung der Apparatur und Methode sei auf unsere erste Mitteilung I und auf die Arbeit von Sponer und Watson[2])

[1]) H. Cordes u. H. Sponer, ZS. f. Phys. **63**, 334, 1930; im folgenden mit I bezeichnet.

[2]) H. Sponer u. W. W. Watson, ZS. f. Phys. **56**, 184, 1929.

verwiesen. Die einzige wesentliche Änderung bestand in dem Umbau des benutzten Vakuumflußspatspektrographen auf größere Dispersion. Dies wurde erreicht durch den Ersatz der Kameralinse durch eine solche größerer Brennweite (800 mm für Na-Licht gegenüber früher 400 mm). Damit war ein erheblicher Umbau des ganzen Spektrographen nötig[1]). Gleichzeitig wurden einige Verbesserungen angebracht, wie eine von außen zu bedienende Vorrichtung zur Verstellung der Kollimatorlinse und eine Anordnung, die mehrere Aufnahmen auf eine Platte zu machen gestattete, ohne daß der Spektrograph geöffnet und wieder ausgepumpt zu werden brauchte. Die Plattenregulierung geschah magnetisch[2]). Die Dispersion des umgebauten Apparates beträgt bei 1700 Å 2,3 Å/mm gegenüber früher 9 Å/mm. Diesem Vorteil steht die sehr viel mühevollere Justierung als Nachteil gegenüber. Die Spektren der gemischten Halogenmoleküle wurden in einem Bereich von 1950 bis etwa 1600 Å untersucht. Als Vergleichsspektrum diente eine Entladung in Luft, die besonders stark CO-Banden und N-Atomlinien zeigt.

Experimentelle Ergebnisse.

1. Jodchlorid. Der untersuchte Druckbereich war derselbe wie in I. Ebenso ist die Entwicklung des Absorptionsspektrums bei Druckänderung dort ausführlich beschrieben. Die in I angegebenen ultravioletten Bandensysteme wurden neu ausgemessen und vervollständigt. Das langwelligere erstreckt sich von 1800 bis 1910 Å und das kurzwelligere von 1670 bis 1740 Å. Die Banden sind nach Violett abschattiert. Mit steigendem Druck werden sie, wie in I beschrieben, bei kurzen Wellenlängen beginnend, von einem vorrückenden Kontinuum überlagert. Beide Absorptionssysteme zeigen Bandengruppencharakter. Wir beschreiben zuerst die Entwicklung der Gruppenfolgen bei Drucksteigerung und danach die Ausbildung der Einzelgruppe (Sequenz).

Die Bandengruppen auf der kurzwelligen Seite der beiden Systeme erscheinen fast ausnahmslos bei den tiefsten Drucken, und bei einer Erhöhung der Konzentration des JCl wird das Bandenspektrum im wesentlichen nur auf der langwelligen Seite vervollständigt. Wie aus der Einordnung der Banden in die Kantenschemata hervorgeht, entsprechen diese hinzukommenden Bandengruppen Übergängen von angeregten Schwingungsniveaus des Grundzustandes. Da auf der kurzwelligen Seite bei Druck-

[1]) Wir möchten Herrn Mechanikermeister F. Schrader für die sorgfältige Ausführung und für manche Ratschläge auch hier bestens danken.

[2]) Siehe G. Cario u. H. D. Schmidt-Ott, ZS. f. Phys. 69, 719, 1931.

steigerung in beiden Systemen kaum Sequenzen hinzukommen, die nach der Einordnung zu höheren Schwingungsniveaus der angeregten Zustände führen müßten, sind die Möglichkeiten mit den ausgemessenen Bandengruppen erschöpft.

Wir gehen nun zur Beschreibung einer einzelnen Sequenz über. Bei tiefen Drucken beobachtet man eine einzelne Bandkante, zu der bei steigendem Druck im wesentlichen auf der kurzwelligen Seite einige wenige Banden hinzukommen. Mit noch höher werdendem Druck bleibt die langwelligste Bandkante der Sequenz erhalten, und auf der kurzwelligen Seite der Bandengruppe erscheinen keine neuen Banden, obwohl die ganze Bandengruppe nach kürzeren Wellen hin verbreitert erscheint. Bei den höchsten Drucken sind die einzelnen Banden in der Sequenz bis auf die langwellige Grenze nicht mehr erkennbar, wohl infolge der stark zunehmenden Gesamtabsorption.

Das ziemlich plötzliche Abbrechen der Bandengruppen sowie der Banden in einer Sequenz bei einem bestimmten Schwingungsquant des angeregten Zustandes läßt vermuten, daß höhere Übergänge nicht auftreten können. Das könnte einmal verständlich werden aus der Anwendung des Franck-Condon-Prinzips. Die zweite Erklärungsmöglichkeit besteht in einer Prädissoziation. Die Diskussion hierüber verschieben wir auf später (s. S. 181).

In Tabelle 1 sind die Wellenlängen und Wellenzahlen der ausgemessenen Banden angegeben. Die mit einem Stern bezeichneten Banden gehören dem Jod an, wie an Hand der Arbeit von Sponer und Watson[1]) festgestellt werden konnte. Die mit einem Kreuz versehenen Banden sind Jod- oder Jodchloridbanden. Sie sind besonders schwach. Die von uns vorgeschlagene Einordnung der Systeme in Kantenschemata enthält Tabelle 2 und 3. Die angegebene Numerierung der v'- und v''-Werte halten wir für sehr wahrscheinlich richtig.

Eine Extrapolation der Schwingungsquanten der beiden Systeme vorzunehmen, hat bei der geringen Anzahl der v'-Werte und ihrer verhältnismäßig geringen Genauigkeit wenig Sinn. Man kann nur so viel sagen, daß die beiden Systeme in der Grenze ein ^2P-Chlor- und ein ^4P-Jodatom ergeben werden.

Über Lage und Deutung der außerdem beobachteten kontinuierlichen Absorption, die in I beschrieben worden ist, berichten wir später im Zusammenhang mit der Deutung der Molekülterme (S. 182).

---

[1]) H. Sponer u. W. W. Watson, l. c.

Tabelle 1.
Wellenlängen und Wellenzahlen der Absorptionsbandkanten im JCl.

λ in Å	ν in cm⁻¹	λ in Å	ν in cm⁻¹
1669,9	59 884	1794,3	55 738⁺
80,6	504	95,7	698⁺
81,5	471	97,2	642
93,6	048	98,4	604
96,6	58 941*	99,5	573⁺
1705,8	622	1807,9	315⁺
07,4	568*	09,6	261
11,8	418*	10,9	222
14,7	319*	12,0	188
18,5	191	14,8	102*
24,6	57 985*	16,2	060*
25,8	944*	17,8	012*
29,8	810	19,1	54 972*
32,3	725*	22,1	883
36,7	581*	23,5	840
38,9	507*	24,9	798
39,4	491	25,8	769
41,2	430	26,5	749⁺
42,9	377*	27,9	706⁺
45,7	282⁺	37,9	411⁺
47,1	239⁺	40,2	343
50,4	130	41,3	310⁺
51,2	104⁺	54,8	53 914
56,7	56 925⁺	65,3	611⁺
63,2	716⁺	69,9	478
69,8	504⁺	83,3	098
90,3	55 857⁺	96,8	52 720
92,6	785⁺	1910,6	342

Tabelle 2.
Bandkantenschema des langwelligen Absorptionssystems im JCl.

v' \ v''	0		1		2		3
0	53 478	380	53 098	378	52 720	378	52 342
	426						
1	53 914						
	429						
2	54 343						
	426						
3	54 769						
	419						
4	55 188	390	54 798				
	416		424				
5	55 604	382	55 222	382	54 840		
			420		421		
6			55 642	381	55 261	378	54 883

2. *Jodbromid.* Im Jodbromiddampf beobachtet man in völliger Analogie zum Jodchlorid gleichfalls zwei Bandensysteme. Das langwellige liegt zwischen den Grenzen 1867 bis 1974 Å, das kurzwellige reicht von 1728

Tabelle 3.
Bandkantenschema des kurzwelligen Absorptionssystems im JCl.

v' \ v''	0		1		2	3		4
0	58 191	381	57 810	380	57 430			
	431							
1	58 622					57 491	361	57 130
	426							
2	59 048							
	423							
3	59 471							
	413							
4	59 884	380	59 504					

bis 1799 Å. Die Banden sind nach Violett abschattiert. Bezüglich der Entwicklung der beiden Systeme gilt entsprechend das bei der gleichen Erscheinung im JCl Gesagte. Auch hier glauben wir, daß das Auftreten einer Prädissoziation in den Bandenspektren die Beobachtung der Übergänge zu höheren Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes verhindert. Die Entwicklung der Absorptionsspektren ist in I beschrieben. Die Banden wurden neu ausgemessen und die Lage der Bandkanten ist zusammen mit den Wellenzahlen aus Tabelle 4 zu entnehmen. Die Tabellen 5

Tabelle 4.
Wellenlängen und Wellenzahlen der Absorptionsbandkanten im JBr.

λ in Å	ν in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}
1974,0	50 658	1878,4	53 237
64,0	916	77,4	264
61,8	973	76,5	291
54,3	51 169	68,0	533
52,2	224	67,0	563
50,9	259	1799,4	55 574
49,6	294	91,0	834
44,3	434	89,4	884
42,4	483	82,5	56 101
40,6	529	80,7	158
34,3	701	74,0	369
32,6	745	72,9	406
31,1	784	71,5	449
22,5	52 015	64,5	673
21,2	051	63,2	712
19,7	092	55,3	970
11,5	315	54,0	57 012
09,5	371	46,0	274
1900,0	630	45,0	306
1898,8	666	44,1	338
97,5	702	43,1	369
89,3	931	36,9	576
88,0	967	35,8	610
86,8	53 000	27,9	875
86,3	015		

und 6 geben die Einordnung der Banden in zwei Bandkantenschemata für das lang- und das kurzwellige System. Die Zählung der v' und v'' ist wahrscheinlich richtig.

Tabelle 5[1]).

Bandkantenschema des langwelligen Absorptionssystems im JBr.

v' \ v''	0		1		2		3		4	5
0	51 701	267	51 434	265	51 169	253	50 916	250	50 658	
	314		311		314		308		325	
1	52 015	270	51 745	262	51 483	259	51 224	251	50 973	
	300		306		301		305		286	
2	52 315	264	52 051	267	51 784	255	51 529	270	(51 359)	
	315		320		308					51 294
3	52 630	259	52 371	279	52 092					
	301		295							
4	52 931	265	52 666							
	306		301							
5	53 237	270	52 967	265	52 702					
	296		297		298					
6	53 533	269	53 264	264	53 000					
			299		291					
7			53 563	272	53 291	276	53 015			

Tabelle 6[1]).

Bandkantenschema des kurzwelligen Absorptionssystems im JBr.

v' \ v''	0		1		2		3
0	56 369	268	56 101	267	55 834	260	55 574
	304		305		324		310
1	56 673	267	56 406	248	56 158	274	55 884
	297		306		291		
2	56 970	258	56 712	263	56 449		
	304		300				
3	57 274	262	57 012				
	302		294				
4	57 576	270	57 306				
	299		304				
5	57 875	265	57 610	274	57 336		
6							57 369

Die graphische Extrapolation der Konvergenzgrenze des langwelligen Systems, die sehr weit durchgeführt werden muß und für welche die wenigen vorliegenden Werte stark streuen, ergibt als Wert für die der Konvergenzstelle der Banden entsprechende Energie etwa 65000 cm^{-1}. Die Dissoziations-

[1]) Die erst bei höheren Temperaturen erscheinenden Banden, die den Übergängen von größeren v''-Werten entsprechen, sind wegen der Unschärfe der Bandkanten nur mit recht geringer Genauigkeit auszumessen (z. B. in Tabelle 6 für $v'' > 2$).

energie des JBr beträgt $1{,}80 \pm 0{,}03$ Volt $= 14580$[1]) cm^{-1}, so daß für die Anregungsenergie der Dissoziationsprodukte etwa $50500\,cm^{-1}$ zur Verfügung stehen. Innerhalb der großen Fehlergrenze stimmt dieser Wert mit der Resonanzspannung des Jodatoms überein. An der Grenze führt die Bandenabsorption des langwelligen Systems somit zu einer Trennung des JBr-Moleküls in ein normales ^2P-Br-Atom und ein angeregtes ^4P-Jodatom.

Die extrapolierte Energie der Bandenkonvergenzstelle des kurzwelligen Systems beträgt entsprechend etwa $70000\,cm^{-1}$. Die sich aus diesem Wert ergebende Zuordnung des entsprechenden Molekülterms zu getrennten Atomtermen führt analog wie im JCl zu einem Br-Atom im ^2P-Zustand und einem J-Atom im ^4P-Zustand. Auf Lage und Deutung der außer den beiden diskreten Bandenabsorptionsspektren beobachteten kontinuierlichen Absorption, über die in I berichtet worden ist, gehen wir im Zusammenhang mit der Deutung der Molekülterme ein.

3. Bromchlorid. Bei der früheren Untersuchung (I) des Absorptionsspektrums des Broms wurden zwischen 1657 und 1697 Å vier diffuse Banden aufgenommen, die auf Grund ihres Verhaltens dem Bromchlorid zugeschrieben wurden. Das BrCl war damals lediglich als Verunreinigung im Bromdampf enthalten, so daß nur wenige Banden zur Beobachtung kamen, während weitere durch die kontinuierliche Absorption des Broms verdeckt werden mußten. Das für die nunmehr vorgenommene Untersuchung der Bromchloridbanden benutzte Absorptionsrohr war 15 cm lang. Das BrCl wurde durch Vermischen entsprechender Mengen Chlor und Brom und nachträgliches Erwärmen auf Zimmertemperatur hergestellt. Es befand sich in einem seitlichen gekühlten Ansatzrohr des Absorptionsgefäßes. Die Änderung der Bromchloridkonzentration im Absorptionsrohr geschah durch Variation des Dampfdruckes über dem BrCl, indem das Ansatzrohr in verschieden temperierte Kältebäder tauchte. Im Gleichgewicht zwischen Br_2, Cl_2 und BrCl ist im Gasraum bei Zimmertemperatur ein Teil des Bromchlorids in Brom und Chlor zerfallen. Da bei den in Frage kommenden Temperaturen des Ansatzrohres der Dampfdruck des Broms nur klein und damit die kontinuierliche Absorption des Bromdampfes in jenem Spektralbereich nur gering ist, wurde das Bromchlorid nicht aus äquivalenten Mengen Brom und Chlor hergestellt, sondern es wurde mit einem geringen Bromüberschuß gearbeitet. Dadurch erreicht man ein Zurückdrängen der Dissoziation des BrCl und verringert die im untersuchten

[1]) R. M. Badger u. D. M. Yost, Phys. Rev. **37**, 1548, 1931; H. Cordes, l. c.

Spektralbereich stärker störende Chlorabsorption. Da die Schätzungen des Dampfdruckes des Bromchlorids nur sehr unsicher sein können, werden im folgenden die Temperaturen des Kältebades angegeben. Zwischen — 185 und — 80° C zeigt sich auf den Aufnahmen keinerlei Absorption. Bei — 78° C treten zwei teilweise übereinandergreifende Bandensysteme auf. Das langwellige liegt zwischen 1629 und 1696 Å, das kurzwellige zwischen 1557 und 1635 Å. Mit zunehmender Bromchloridkonzentration tritt bei — 73° C auf der roten Seite des langwelligen Systems eine Bande bei 1708 Å auf, bei — 70° C kommt ebenso auf der kurzwelligen Seite eine Bande bei 1616 Å hinzu. Außerdem beobachtet man eine weitere Bande des kurzwelligen Systems bei 1647 Å. Eine letzte langwellige Bande des roten Systems tritt bei — 75° C bei 1721 Å auf.

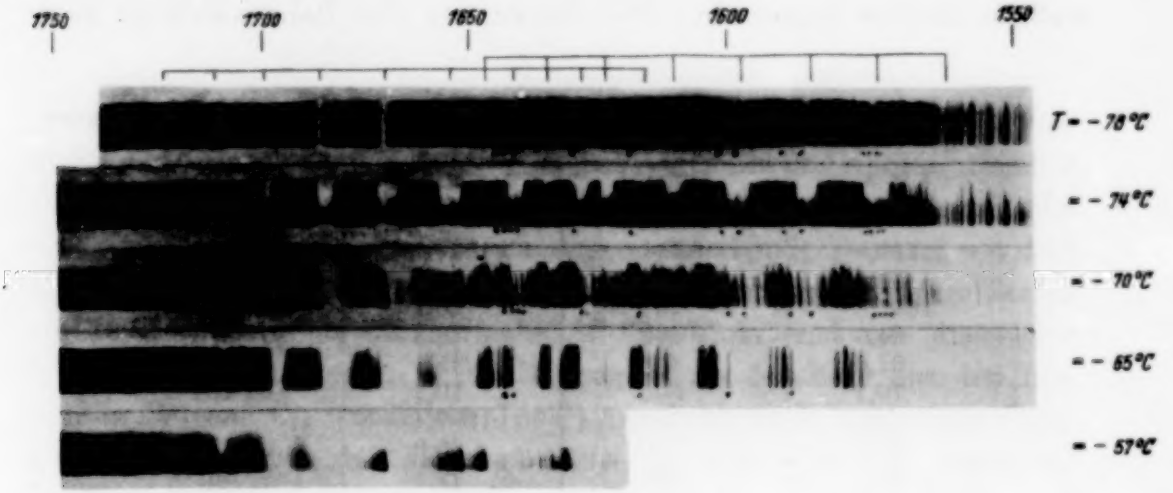


Fig. 1. Absorptionsspektren von BrCl.

Bei — 68° C reicht ein von kurzen Wellenlängen kommendes Kontinuum bis 1600 Å. Mit zunehmendem Druck des Bromchlorids dringt es nach langen Wellen vor und reicht bei — 57° C bis 1685 Å. Dabei werden in immer steigendem Maße die Banden von dem Kontinuum überlagert, so daß im Gegensatz zu den Beobachtungen im JCl und JBr bei Drucksteigerung neu hinzutretende Banden auf der kurzwelligen Seite des violetten Systems nicht beobachtet werden können. Fig. 1 gibt eine Übersicht über die Entwicklung der Bandensysteme mit steigender Temperatur. Die Aufnahmen sind in natürlicher Größe reproduziert.

Dieses Kontinuum kann nicht dem durch Zerfall des BrCl entstandenen Br_2 oder Cl_2 zugeschrieben werden. Wie in I beschrieben, ist bis zu einem Partialdruck des Chlors von 90 mm bei einer Schichtdicke von 800 mm

keinerlei Absorption zwischen 1560 und 3000 Å zu bemerken. Da wir jetzt ein kürzeres Absorptionsrohr benutzten, kann eine Chlorabsorption in dem untersuchten Spektralbereich erst von etwa oberhalb — 46° C bemerkbar werden. Die Bromabsorption würde entsprechend erst oberhalb — 33° C einsetzen können. Man muß also die oben beschriebene kontinuierliche Absorption dem Bromchlorid zuschreiben.

Ein Verzeichnis der Wellenlängen und Wellenzahlen der ausgemessenen Kanten der violett abschattierten Banden gibt Tabelle 7. Die Banden fallen zum Teil in einen Wellenlängenbereich, in welchem das Wasserstoffkontinuum sehr stark vom Viellinienspektrum überdeckt wird. Das erschwert die Ausmessung und darum sind, obwohl wie im JCl und JBr die Banden teilweise in mehrere Einzelbanden zerfallen, nur die langwelligen Kanten angegeben. Die Einordnung der Bandkanten in zwei

Tabelle 7.

Wellenlängen und Wellenzahlen der Absorptionsbandkanten des Bromchlorids.

λ in Å	ν in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}
1720,8	58 111	1627,7	61 438
08,6	526	26,2	495
1696,6	941	23,4	600
84,6	59 362	16,3	872
81,6	468	15,1	915
70,1	875	10,2	62 104
56,1	60 383	1597,4	602
46,9	720	85,0	63 092
42,5	884	72,5	591
34,9	167	60,2	64 096
29,1	61 381		

Tabelle 8.

Bandkantenschema des langwelligen Absorptionssystems im BrCl.

v' \ v''	0		1		2		3
0	59 362	421	58 941	415	58 526	415	58 111
	513		527				
1	59 875	407	59 468				
	508						
2	60 383						
	501						
3	60 884						
	497						
4	61 381						
	491						
5	61 872	440	61 432				
			483				
6			61 915	420	61 495		

Schemata bringen die Tabellen 8 und 9. Die Numerierung der v'- und v''-Werte halten wir für wahrscheinlich richtig.

Tabelle 9.
Bandkantenschema des kurzwelligen Absorptionssystems im BrCl.

v' \ v''	0		1		2
0	61 600	433	61 167	451	60 720
	504				
1	62 104				
	498				
2	62 602				
	490				
3	63 092				
	499				
4	63 591				
	505				
5	64 096				

Eine Extrapolation der Bandenkonvergenzstelle der beiden Systeme ist bei der geringen Genauigkeit der Wellenlängenmessung sinnlos. Da aber die Entwicklung und das Aussehen der Spektren denen des JCl und JBr vollkommen analog sind, halten wir eine entsprechende Deutung wie dort für richtig. Die Konvergenzstellen beider Systeme würden einem Zerfall des BrCl-Moleküls in ein normales ^2P-Chloratom und ein angeregtes ^4P-Bromatom entsprechen. Die Bildungswärme des BrCl aus den Elementen Br_2 und Cl_2 wurde von Jost[1]) aus der optisch bestimmten Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zu $0{,}75 \pm 0{,}5$ kcal bestimmt. Die Dissoziationswärme des BrCl läßt sich daraus unter Benutzung der spektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergien von Br_2 und Cl_2 berechnen. Sie beträgt $2{,}246 \pm 0{,}04$ Volt ($51{,}7 \pm 1$ kcal). Entsprechend der von Turner[2]) angegebenen Resonanzspannung des Br-Atoms von 8,01 Volt sollte die Konvergenzstelle des langwelligen Systems bei etwa 1200 Å liegen.

Bei der weitgehenden Übereinstimmung der im Vakuumultraviolett gelegenen Spektren der gemischten Halogenmoleküle untereinander und dem analogen Verhalten der Spektren des JCl und JBr im Sichtbaren erscheint es gerechtfertigt, auch für Bromchlorid nach sichtbaren Absorptionssystemen zu suchen. Absorptionsaufnahmen am BrCl-Dampf im sichtbaren Spektralgebiet mit dem Steinheil-Dreiprismenglasspektrograph (Dispersion bei 5500 Å 23 Å/mm) führten nicht zur Auffindung derartiger Bandensysteme.

[1]) B. Jost, ZS. f. phys. Chem. (A) **153**, 143, 1931.
[2]) L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

Um die bei den Aufnahmen störende starke Bandenabsorption des Broms zu unterdrücken, wurden Brom- und Chlorgemische mit Chlorüberschuß untersucht, doch wurde trotz starker Variation der Brom- und Chlorkonzentrationen stets nur das Brom- oder das Chlorbandenspektrum beobachtet[1]). Nach Barrat und Stein[2]) zeigt BrCl in CCl_4 gelöst ein Absorptionsmaximum bei 3700 Å. Das gleiche Absorptionsgebiet wurde von Gillam und Morton[3]) gefunden. Sie geben an, daß das Maximum bei 3800 Å liegt. Gray und Style[4]) beobachten ein Ansteigen des Absorptionskoeffizienten von BrCl-Dampf unterhalb 2400 Å. Das Maximum dieser Absorption liegt unterhalb der kurzwelligen Grenze des von ihnen untersuchten Spektralbereiches. Durch Aufnahmen des BrCl-Absorptionsspektrums im äußersten Quarzultraviolett mit einem kleinen Quarzspektrographen (Dispersion 30 Å/mm bei 2300 Å) konnten wir das Maximum dieser kontinuierlichen Absorption bei 2150 Å festlegen.

Vergleich der Halogenspektren untereinander.

Vergleicht man unter Zugrundelegung der gegebenen Einordnung die gefundenen ultravioletten Absorptionssysteme der drei Moleküle JCl, JBr und BrCl miteinander, so fällt auf, daß die Minima ihrer Potentialkurven alle bei ähnlichen Kernabständen[5]) liegen wie die Minima der entsprechenden Normalzustände und daß die Schwingungsquanten des lang- und des kurzwelligen Systems für jedes einzelne Molekül nahezu überensitimmen. Außerdem nimmt der Abstand der Minima beider Systeme in der Reihe vom leichten zum schweren Molekül zu. Alle Konvergenzgrenzen ergeben mit gzoßer Wahrscheinlichkeit ein ^2P- und ein ^4P-Halogenatom, wobei nicht zu unterscheiden ist, ob beide Systeme eine gemeinsame Grenze haben oder ob das energetisch höhere System auch zu einer höheren Konvergenzgrenze führt. In den Fig. 2 und 3 ist deshalb die Zuordnung offengelassen.

---

[1]) Wir erfahren aus Anmerkungen in der kürzlich erschienenen Arbeit von van Vleck (Phys. Rev. **40**, 554, 557, 1932), daß es Herrn Brown gelungen ist, sichtbare Bandenabsorption und Prädissoziationserscheinungen im BrCl-Dampf zu studieren. Möglicherweise genügte unsere geringe Dispersion nicht, um sie neben der stärkeren Cl_2- und Br_2-Bandenabsorption aufzufinden. *Anmerkung bei der Korrektur:* Daß dieses tatsächlich der Fall war, bestätigte uns inzwischen gesprächsweise Herr Brown, der die im Sichtbaren gelegenen Banden nur mit großer Dispersion erhalten hat.

[2]) S. Barrat u. C. B. Stein, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 582, 1929.

[3]) A. E. Gillam u. R. A. Morton, ebenda (A) **124**, 604, 1929.

[4]) L. T. M. Gray u. D. W. G. Style, ebenda (A) **126**, 603, 1930.

[5]) Die Berechnung der Kernabstände geschah nach der empirischen Formel $r^3\omega \sim$ const. Die Minima der Potentialkurven der ultravioletten Systeme liegen etwas nach kleineren Kernabständen verschoben.

Daß die Kernabstände der Potentialminima beider Systeme nahezu mit der Gleichgewichtslage der betreffenden unangeregten Moleküle übereinstimmen, spricht dafür, daß man die zugehörigen Molekülterme für kleine Schwingungen genau wie den Grundzustand nach Hunds Fall a oder b behandeln darf. Die gleiche Kernlage der Minima und die angenäherte Gleichheit der Schwingungsquanten beider Systeme läßt vermuten, daß sie die Komponenten eines Multipletts darstellen. Die beobachtete Aufspaltung zeigt in den drei Molekülen den erwarteten Gang. Von den 18 Molekülzuständen, die nach Wigner und Witmer[1]) aus einem ^4P- und einem ^2P-Atom entstehen können, kommen nur die $^3\Pi$-Zustände in Frage. Wegen der Kombination mit dem Grundzustand $^1\Sigma^+$ kommen nämlich nur Σ- und Π-Terme in Betracht, von denen die Σ- und $^1\Pi$-Zustände wegen der Multiplettaufspaltung unwahrscheinlich sind. Da diese erheblich ist, ist eine Interkombination $^1\Sigma - {}^3\Pi$ durchaus wahrscheinlich, während ein Übergang zu einem $^5\Pi$-Term wegfällt. Die beiden Komponenten sind $^3\Pi_0$ und $^3\Pi_1$.

Wir hatten auf S. 172 das Abbrechen der Banden als eine auffallende Erscheinung erwähnt und als Erklärungsmöglichkeit auf das Franck-Condon-Prinzip oder eine Prädissoziation hingewiesen. Praktisch alle beobachteten Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes werden bereits erreicht, wenn das Molekül im schwingungslosen Grundzustand (abgesehen von der Nullpunktsschwingung) sich befindet. Von höheren Schwingungsniveaus des Grundzustandes (Temperatursteigerung) kommen keine Übergänge zu weiteren Schwingungsquanten des oberen Zustandes hinzu. Das würde sich mit dem Franck-Condon-Prinzip nur dann vereinen lassen, wenn die Mulden der beiden fraglichen oberen Potentialkurven sehr viel flacher sind als die des betreffenden Grundzustandes. Dieses ist aber aus theoretischen Gründen so gut wie unmöglich. Infolgedessen möchten wir uns für die zweite Erklärungsmöglichkeit entschließen. Bei einer Prädissoziation müßten von der Stelle an, an der sie einsetzt, die Banden diffus werden und in ein Kontinuum übergehen. Da die Schwingungsquanten des normalen und der angeregten Zustände nahezu gleich sind und wir infolgedessen Gruppen dichtbenachbarter Banden beobachten, hat das Spektrum von vornherein ein diffuses Aussehen. Der Eindruck wird verstärkt, sobald bei Temperatursteigerung weitere Übergänge hinzutreten. Ebenso machen sich dann die Banden der schwächeren Isotopen bemerkbar. Es ist sehr wohl möglich, daß an einer Stelle Prädissoziation einsetzt und

[1]) E. Wigner u. E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

viel höhere Übergänge nicht mehr beobachtet werden, weil sie bereits vollständig zu einem schwachen Kontinuum ausgeschmiert sind.

Wir wollen die Diskussion über die Natur des störenden Terms im Zusammenhang mit der Deutung des vorliegenden experimentellen Materials durchführen. Aus der Lage und Ausdehnung des Kontinuums im Vakuumultraviolett, dessen Maximum wir nicht feststellen konnten und das mit steigendem Druck allmählich die ultravioletten Bandensysteme von der kurzwelligen Seite her überdeckt, hatten wir in I gefolgert, daß es sehr wahrscheinlich einem Übergang in eine Abstoßungskurve entspricht. Das Maximum dieses Kontinuums liegt sicher unterhalb 1560 Å (entsprechend 7,9 Volt). Benutzen wir diese Wellenlänge als Anhalt für die ungefähre Lage der Abstoßungskurve über dem Potentialminimum des Grundzustandes, so ist damit ein Stück dieser Kurve festgelegt, da sie wegen der Ausbreitung des Kontinuums nach langen Wellen zu einem tiefgelegenen Molekülzustand führen muß. Wir hatten die Minima der zu den beiden ultravioletten Absorptionssystemen gehörenden Potentialkurven in denselben Kernabstand gelegt, der die Gleichgewichtslage des Moleküls im Grundzustand bestimmt. Man wird dazu geführt durch die Art des Bandkantenschemas und die ungefähre Übereinstimmung der Schwingungsquanten in den betreffenden Zuständen. Infolgedessen schneidet die Abstoßungskurve die diskutierten oberen Potentialmulden auf der rechten Seite vom Minimum (s. Fig. 2). Es ist naheliegend, diesen Schnitt mit der schon erwähnten Prädissoziation in Zusammenhang zu bringen. Auch die Tatsache, daß die Banden im langwelligen System bei einem höheren Schwingungsquant abbrechen als im kurzwelligen, spricht für diese Deutung. Der untere Verlauf der Abstoßungskurve ist willkürlich. Sie kann in der Grenze vier verschiedene Arten von Dissoziationsprodukten ergeben: zwei normale ($^2P_{3/2}$) Atome, ein normales und ein angeregtes Atom ($^2P_{3/2} + {}^2P_{1/2}$), zwei angeregte ($^2P_{1/2}$) Atome. Wir diskutieren den Fall zweier normaler Atome und den eines angeregten und eines normalen Atoms (von dem letzteren ist der Fall zweier angeregter Atome energetisch nicht wesentlich verschieden).

Eine Abstoßungskurve, die zu zwei normalen Atomen führt, kennen wir bereits. Sie gehört zu dem O^+-Term, den Brown und Gibson[1]) für die Prädissoziation der sichtbaren Banden im JCl[2]) verantwortlich machen. Man kann nun zwanglos das bekannte Stück der O^+-Kurve so extrapolieren,

[1]) W. G. Brown u. G. E. Gibson, Phys. Rev. **40**, 529, 1932.

[2]) Entsprechendes ist nach einer Notiz in der Arbeit von Van Vleck, Phys. Rev. **40**, 557, 1932, von Brown für JBr und BrCl gefunden worden.

daß es in unsere gefundene Abstoßungskurve einmündet, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist. Bei dieser Deutung ist nicht möglich, daß auch das bei 2400 Å im JCl beobachtete Kontinuum durch einen Übergang in die O^+-Kurve veranlaßt wird, wie Brown und Gibson vermuten. Vielmehr möchten wir dann der in I gegebenen Deutung für dieses Kontinuum den Vorzug geben, wonach es zu einem Zerfall in ein normales Cl- ($^2P_{3/2}$) und ein angeregtes J-Atom ($^2P_{1/2}$) führt. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß es ausgeschlossen ist, daß die Extrapolation der O^+-Kurve von ihrem

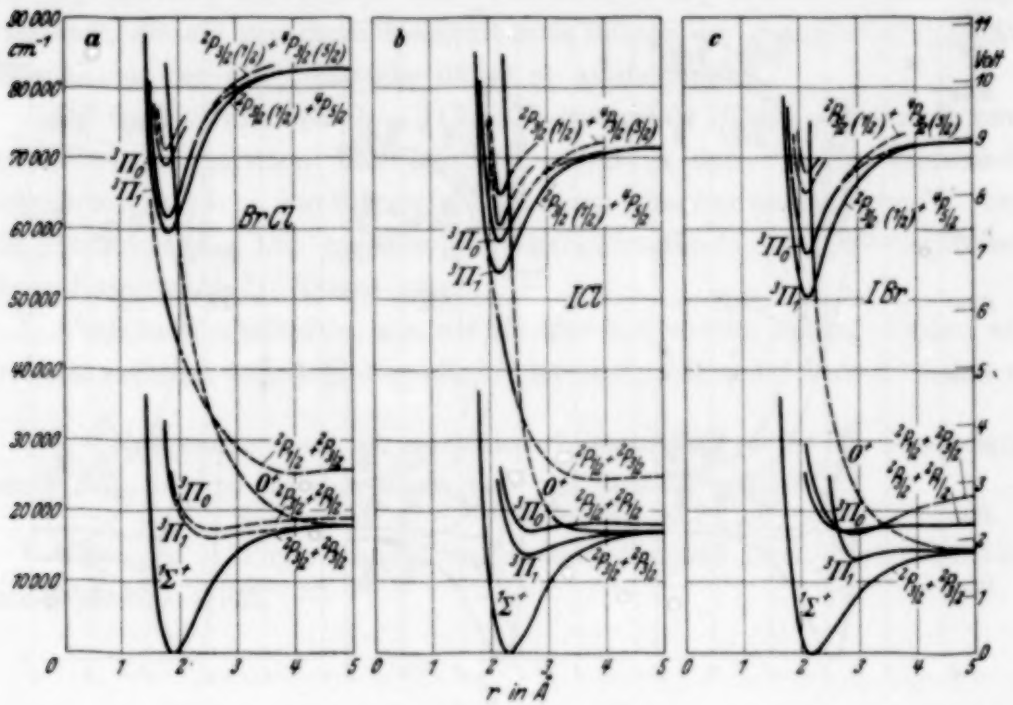


Fig. 2 [1]).

untersten bekannten Teil aus in anderer Weise vorzunehmen ist, wie wir es getan haben und wir dann einen weiteren Zustand für die Erklärung der im Ultraviolett gefundenen Prädissoziation heranziehen müßten. Ebensowenig ist ausgeschlossen, daß die Prädissoziation durch zwei verschiedene Abstoßungskurven veranlaßt wird. Verfolgen wir die eben diskutierte Möglichkeit weiter, so würden die beiden bei 3700 und 2150 Å

[1]) Die Potentialkurven sind mit Hilfe von Morsefunktionen berechnet, Beim JCl wurden die von W. E. Curtis und J. Patkowski (Nature **127**, 707, 1931) angegebenen Kernabstände benutzt. *Anmerkung bei der Korrektur*: Versehentlich ist in den Fig. 2 und 3 beim JBr eine Kreuzung der unteren $^3\Pi_0$- und $^3\Pi_1$-Kurven gezeichnet worden, worauf uns Herr Mulliken, dem wir die Korrektur zur Einsicht geschickt hatten, freundlich aufmerksam machte. Wir verdanken ihm auch einige weitere Hinweise.

gelegenen kontinuierlichen Absorptionsgebiete des BrCl danach einem Zerfall in ein angeregtes und ein normales ^2P-Atom entsprechen, wobei die beiden Halogenatome jeweils ihre Rollen umtauschen. Ebenso verhält sich das JBr, dessen entsprechende Kontinua bei 4950 und 4050 Å liegen.

Auffallend bei dieser Deutung ist der außerordentlich steile Verlauf der Abstoßungskurve, der bei anderen Molekülen unseres Erachtens nach noch kein Analogon hat. Er wird abgeschwächt, aber nicht vermieden, sobald man die Abstoßungskurve, die die im Ultravioletten gelegene Prä-

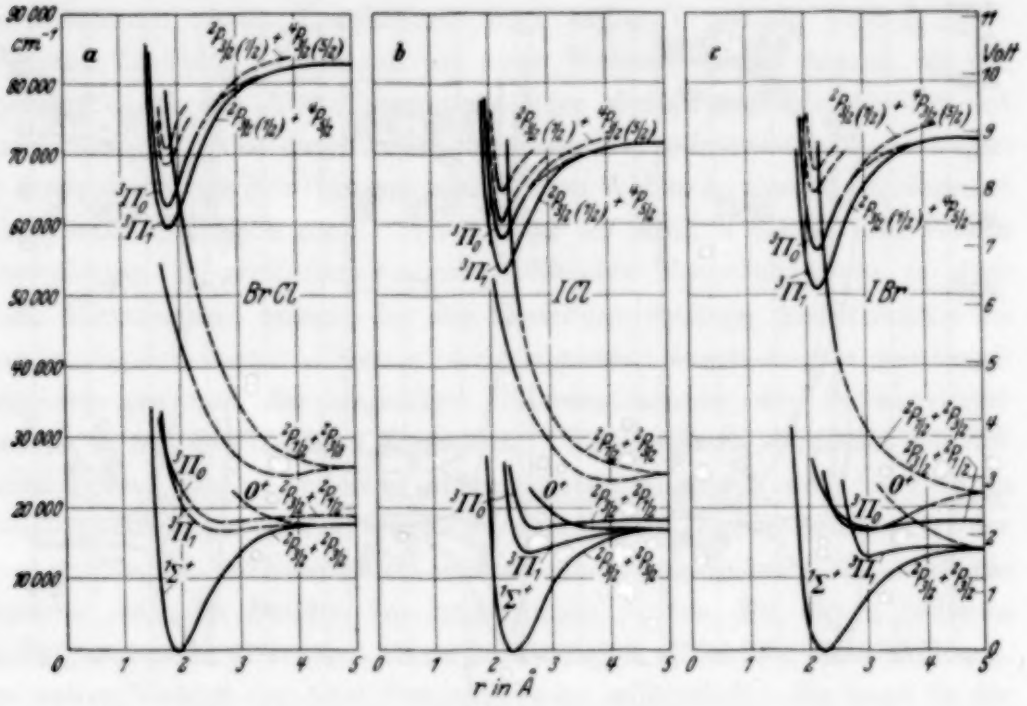


Fig. 3.

dissoziation veranlaßt, in der Grenze zu einem normalen und einem angeregten Atom gehen läßt, wobei man den energetisch höheren Term wählen wird (es kann ja das eine oder das andere Atom angeregt sein). Danach würden, wie aus Fig. 3 ersichtlich, das bei 2400 Å im JCl gelegene Kontinuum und ebenso die analogen Kontinua in JBr und BrCl wie bei dem vorhergehenden Erklärungsversuch durch einen Übergang in eine flache Anziehungskurve zustande kommen, die zur gleichen Grenze führt. Die direkte Kombination des Grundzustandes mit der von Brown und Gibson gefundenen O^+-Kurve müßte so schwach sein, daß ein damit verbundenes Kontinuum bisher der Beobachtung entgangen ist. Wir glauben, aus den vorliegenden experimentellen Daten zwischen den beiden genannten Möglichkeiten nicht entscheiden zu können.

Eine dritte mögliche Deutung enthält die Vermutung von Brown und Gibson, nach der das bei 2400 Å im JCl gelegene Kontinuum durch einen Übergang in die O^+-Kurve zustande kommt. Dann würde der zu einem $^2P_{1/2}$-Jodatom und einem $^2P_{3/2}$-Chloratom führende Term sich nur durch eine steile Abstoßungskurve äußern. Vielleicht entzieht sich der entsprechende Anziehungsterm durch ungünstige Lage der Beobachtung.

Ähnlich steile Abstoßungskurven, wie wir sie hier gefunden haben, muß man zur Deutung der ausgedehnten Kontinua im Vakuumultraviolett im Cl_2 und Br_2 annehmen. Die Verhältnisse liegen hier insofern noch extremer, als die niedrigen Molekülterme infolge der geringen Multiplettaufspaltung der Halogenatome näher zusammenliegen.

Die in I gefundenen (im JCl z. B. unterhalb 1650 Å gelegenen) zwei weiteren ultravioletten Bandensysteme sind in den Figuren gestrichelt angedeutet worden. Sie führen in der Grenze offenbar ebenfalls zu ^2P- und ^4P-Atomtermen. Die zugehörigen Molekülzustände werden vermutlich ihrer Natur nach $^3\Pi$-Terme sein.

Ähnliche Verhältnisse, wie wir sie hier besprochen haben, werden wir in einer weiteren Arbeit bei den ultravioletten Spektren des Jods diskutieren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Gewährung eines Stipendiums für den einen von uns bestens gedankt.

Göttingen, II. Phys. Institut und *Frankfurt a. M.*, Phys.-chem. Institut, im September 1932.

Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft.

Von **A. Becker** und **Ilsemarie Schaper** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1932.)

Es wird die Leitfähigkeitserzeugung der α-Strahlen des Poloniums in Luft in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur des Gases zwischen — 80 und + 250° C untersucht. Es findet sich ein Anwachsen der bei voller Strahlausnutzung im Gas feststellbaren Trägerzahl mit wachsender Temperatur, das offenbar nicht restlos durch Sättigungsmangel bei den Messungen erklärbar ist, sondern anzudeuten scheint, daß eine Energieentnahme zur Trägerbildung aus dem Gas selbst im Bereich der praktischen Nachweisbarkeit liegt.

Die Frage nach dem Energiebedarf der Trägerbildung in Gasen ist bisher in weitem Umfang für Gase normaler Temperatur untersucht worden. Man weiß danach, daß zur Trägerbildung eine Mindestenergie — Trägerbildungsspannung — gehört, die als Atomkonstante anzusehen ist und daher nicht temperaturabhängig sein wird. Daß diese Energie aber dem Atom oder Molekül nicht immer unmittelbar von außen zugeführt werden muß, sondern auch dem Energiegehalt des Gases selbst entstammen kann, geht aus der Tatsache der Leitfähigkeit hoch erhitzter Gase[1]) hervor. In welchem Umfang etwa eine teilweise Energieentnahme aus dem Gase auch in solchen Fällen erfolgt, in denen die spontane Trägerbildung praktisch nicht in Betracht kommt, ist bis jetzt nicht bekannt geworden. Man kann hierüber ein Urteil gewinnen aus der Untersuchung des Temperatureinflusses auf die zur Bildung eines Trägerpaares erforderliche *durchschnittliche* Energiezufuhr, die für Luft gewöhnlicher Temperatur bereits vielfach festgestellt und als wesentlich verschieden von der Mindestenergie erkannt worden ist.

Wir haben versucht, in dieser Richtung der aufgeworfenen Frage näherzutreten durch die Ermittlung der totalen Trägerbildung in Luft, die bei völliger Ausnutzung der Energie einer konstanten Strahlung bei variierter Gastemperatur beobachtbar wird. Der Einfachheit der technischen Durchführung halber haben wir als Strahlenquelle ein schwaches Poloniumpräparat benutzt, ohne die Schwierigkeit zu verkennen, die gerade bei α-Strahlen der tatsächlichen Erreichung des Sättigungsstromes im Gas im allgemeinen entgegensteht. Die Allgemeinheit der Problemstellung wird durch die spezielle Wahl der α-Strahlen als Energieträger nicht beein-

[1]) Vgl. A. Becker, Die elektrischen Eigenschaften der Flamme. Handb. der Experimentalphys. XIII, 1. Teil, II, S. 219; A. Becker, Phys. ZS. **27**, 745, 1926.

trächtigt, wie aus früheren Vergleichen[1]) der Leitfähigkeitserzeugung verschiedener Strahlarten hervorgeht.

Die *Versuchsanordnung* wird aus Fig. 1 ersichtlich. Das Poloniumpräparat *P* ist in 1 cm Länge auf einem Stäbchen niedergeschlagen, das sich in der Achse einer zylindrischen Glasröhre *G* von 8 cm Durchmesser befindet, so daß der kürzestmögliche Strahlweg etwa der Reichweite der α-Strahlen in Luft unter normalen Bedingungen entspricht. Der das Präparat tragende und zum Quadrantelektrometer führende Metallstab *S* ist in den Glasstiel der Versuchsröhre eingeschmolzen. Eine in den Glasstiel zwischengeschmolzene Kupferröhre *K*, die zur Erde geleitet wird, verhindert ein Überkriechen von fremden Ladungen zur Meßelektrode. Die ganze Innenwand des Versuchsrohres ist durch Zerstäubung mit einem kräftigen Platinüberzug versehen, der mit der Platineinschmelzung *V* in Verbindung steht, an welcher die zur Herstellung des Meßfeldes erforderliche Spannung angelegt wird. Das Meßgas wird durch den Hahn *H*[2]) eingeführt, und sein Druck wird mittels des Quecksilbermanometers *M* gemessen. Der Kühlansatz *L* steht während der ganzen Dauer der Versuche in flüssiger Luft[3]), damit etwaige dampfförmige Verunreinigungen des Gases, die im Laufe der Temperaturvariationen auftreten könnten, in ihm zur Kondensation kommen und also die Beobachtungen nicht verfälschen. Zur Herstellung verschiedener Gastemperaturen im Meßraum wird über die Röhre *G* entweder ein elektrischer Ofen oder ein Kühlgefäß geschoben. Die Temperaturmessung erfolgt im stationären Zustand mittels eines Quecksilberthermometers *T*, das in eine in *G* eingeschmolzene Röhre *r* eingesteckt wird.

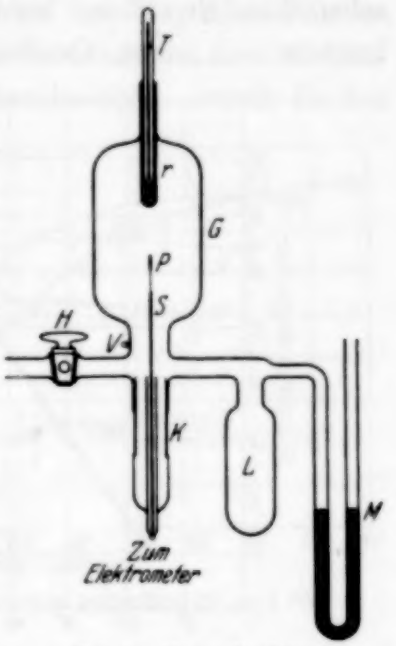


Fig. 1. Versuchsröhre.

Um die Beobachtungen im gewollten Sinne auswerten zu können, ist vorausgesetzt, daß zum Vergleich untereinander solche Meßergebnisse

[1]) A. Becker, Ann. d. Phys. **81**, 91, 1926.

[2]) Sein Abstand vom Versuchsrohr erscheint in der Zeichnung stark verkürzt.

[3]) Die wir wiederum dem Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen verdanken.

herangezogen werden, welche bei voller Ausnutzung der Strahlenergie im Gas und gleichzeitig bei praktisch restloser Erfassung aller erzeugten Elektrizitätsträger gewonnen sind.

Ob und unter welchen Bedingungen bei unserer Versuchsanordnung dieser Forderung zu genügen ist, wird aus Fig. 2 ersichtlich, welche den in Luft variablen Druckes bei Zimmertemperatur auftretenden Leitungsstrom für drei verschiedene Meßspannungen angibt. Man sieht, daß bei der schwachen Strahlung unseres Präparats, deren Leitfähigkeitserzeugung bequem mit einer Quadrantelektrometeranordnung normaler Kapazität

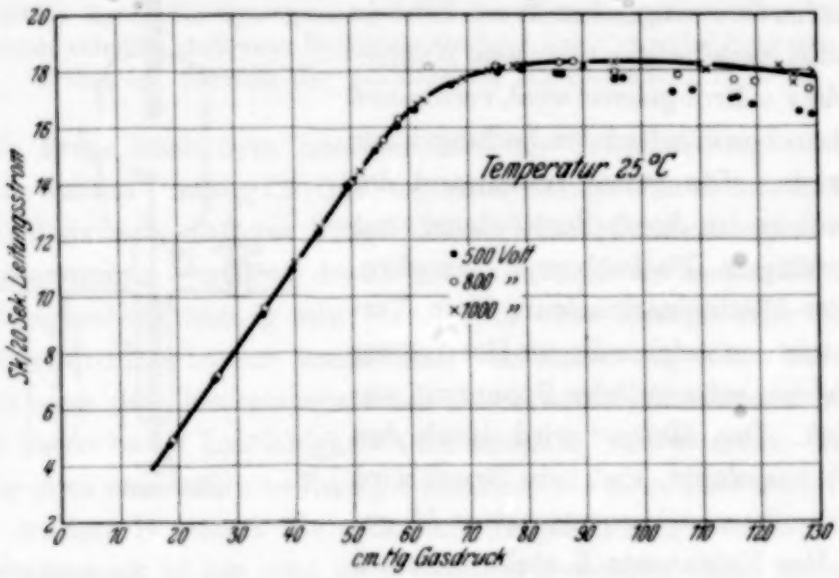


Fig. 2. Strom-Druckkurve bei Zimmertemperatur.

meßbar ist, bei Drucken unter einer Atmosphäre schon mit 500 Volt Elektrodenspannung praktisch Sättigungsstrom zu erreichen ist, daß aber volle Strahlausnutzung im Gas erst von einer Atmosphäre an nach größeren Drucken hin erfolgt, wie das nach den Dimensionen des Meßraumes zu erwarten war. Bei diesen Drucken macht sich aber die Schwierigkeit der Erreichung des Sättigungsstromes bemerkbar, und es zeigt sich, daß eine Messung aller erzeugten Elektrizitätsträger nur bei relativ hohen Elektrodenspannungen möglich ist. Auch bei 1000 Volt wird noch nach höheren Drucken hin ein allmählicher Abfall der Stromkurve angezeigt; man kann aber hier innerhalb eines Bereiches von etwa 80 bis 120 cm Hg so nahe mit einer konstant bleibenden Stromstärke rechnen, daß es uns fürs erste unbedenklich erschien, die Messungen mit 1000 Volt durchzuführen und uns bei unseren Vergleichen auf solche Gasdichten zu beschränken, für welche das Strommaximum auftritt.

Die Versuche kann man nach *zwei Methoden* durchführen, indem man entweder für verschiedene, jeweils festgehaltene Temperaturen Strom-Druck-Kurven nach Art der in Fig. 2 mitgeteilten ermittelt oder unter Festhaltung einer bestimmten Gasmenge den Gang des Leitungsstromes mit der Temperatur festlegt. Wir haben beide Verfahren durchgeführt.

Die für vier verschiedene Temperaturen beobachtete *Abhängigkeit des Leitungsstromes* — Trägerausbeute — *vom Gasdruck* zeigt Fig. 3. Die benutzten Temperaturen sind hier ebenso wie bei den folgenden Kurven in runden Zahlen angegeben, da die bei den Versuchen vorhandenen Schwankungen um einige Grade für die Ergebnisse belanglos sind. Durch die den Meßpunkten beigeschriebenen Nummern wird die Aufeinanderfolge der Messungen angezeigt.

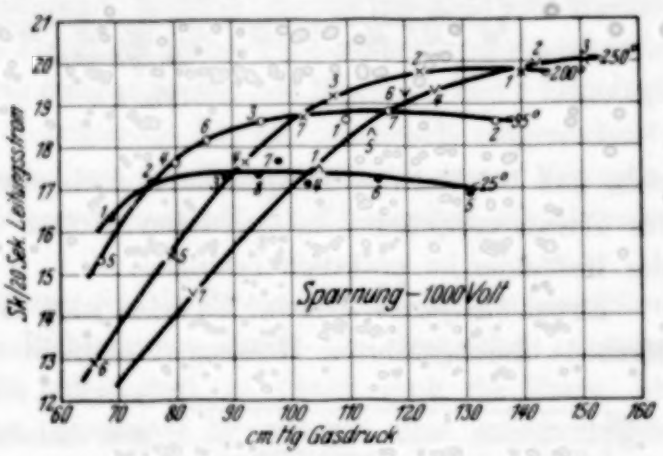


Fig. 3. Strom-Druckkurven zwischen 25° und 250°.

Die Kurven lassen erkennen, daß der Maximalwert des Leitungsstromes mit wachsender Temperatur nach höheren Gasdrucken hinrückt, wie es nach den Gasgesetzen ohne weiteres zu erwarten ist. Betrachtet man das Verhältnis des Druckes p_m, bei welchem das Strommaximum erreicht wird, zur zugehörigen absoluten Temperatur Θ, so findet sich ungefähr:

Θ	298°	368°	473°	523°
p_m	85	103	135	150 cm
p_m/Θ	0,285	0,280	0,285	0,287

Die Konstanz des Verhältnisses entspricht der Erwartung, daß der Beginn der vollen Strahlausnutzung jeweils bei der gleichen Gasdichte liegt.

Ein neues Ergebnis ist die *Zunahme des Sättigungsstromes mit wachsender Temperatur.*

Um dieses Ergebnis möglichst weitgehend zu prüfen, haben wir größere, über längere Zeiten sich erstreckende Versuchsreihen durchgeführt mit solcher Reihenfolge der Einzelbeobachtungen, daß vielfach auf vorhergegangene Versuchsbedingungen zurückgegriffen wurde. Wir haben außerdem noch die Temperatur der festen Kohlensäure angewandt und schließlich das Vorzeichen der angelegten Spannung variiert. Einen Auszug aus den so gewonnenen Ergebnissen enthält Fig. 4. Die hier verzeichneten Messungen

erstrecken sich auf sieben aufeinanderfolgende Tage. Der Gang des Sättigungsstromes mit der Temperatur wird auch hier festgestellt, und es zeigt

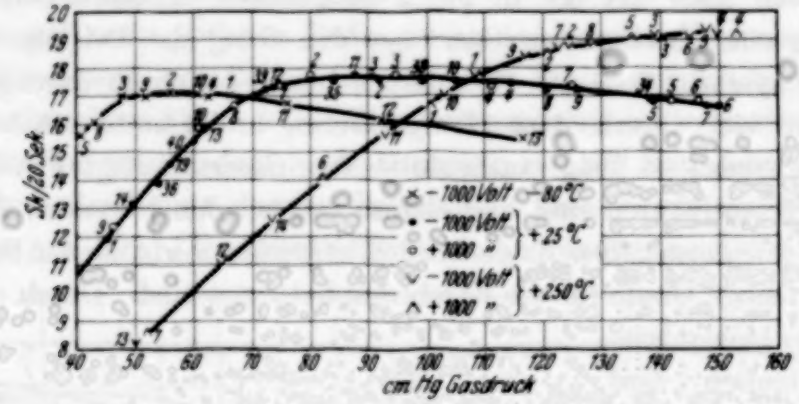


Fig. 4.

sich, daß bei tieferen Temperaturen noch eine Abnahme gegenüber den für Zimmertemperatur beobachteten Werten auftritt. Das Vorzeichen des Meßfeldes ist praktisch belanglos.

Strom-Temperaturkurven. Es seien jetzt die nach der zweitgenannten Methode durchgeführten Messungen betrachtet. Sie unterscheiden sich von den vorbetrachteten Beobachtungen dadurch, daß die gesamte in der Versuchsröhre enthaltene Gasmenge während einer Meßreihe festgehalten und die Temperatur des Meßraumes allmählich verändert wurde.

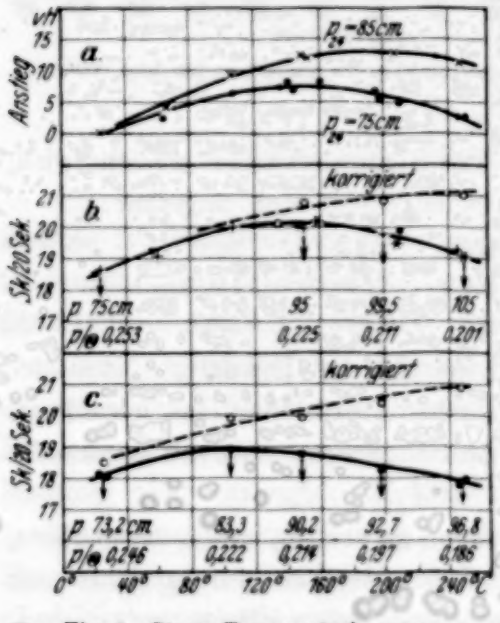


Fig. 5. Strom-Temperaturkurven.

Eine Veranschaulichung der auf diese Weise erhältlichen Ergebnisse geben die Kurven der Fig. 5. Sie zeigen den Gang des unter den jeweiligen Bedingungen gemessenen Leitungsstromes mit der Gastemperatur. Es fällt hier auf, daß der Strom mit wachsender Temperatur zu einem Maximum ansteigt und dann wieder abfällt. Dies wird leicht verständlich, wenn man beachtet, daß nur der im eigentlichen Meßraum befindliche Teil der eingeschlossenen Gasmenge auf die betreffende Temperatur erhitzt wird, so daß die Dichte dieses Teiles mit wachsender Temperatur sinkt und die Strahlenergie immer weniger

vollständig im Gas ausgenutzt wird, falls nicht von vornherein ein hoher Gasdruck angewandt wird. Dieser Erwägung entspricht ohne weiteres der Verlauf der beiden unter *a* verzeichneten Kurven. Sie zeigen den relativen Anstieg des Leitungsstromes mit der Temperatur für die beiden Fälle, daß der bei Zimmertemperatur (24°) eingestellte Gasdruck (p_{24}) einmal 75 und einmal 85 cm beträgt. Da im letzteren Fall eine bessere Strahlausnutzung vorhanden ist, muß das Strommaximum nach höheren Temperaturen verschoben sein.

Man kann nun die beobachteten Kurven „auf volle Strahlausnutzung" korrigieren, indem man aus den früheren *Strom-Druckkurven* (z. B. Fig. 2) den Umrechnungsfaktor entnimmt, welcher jeweils zu den p/Θ-Werten gehört, die jedem beliebigen Punkt der *Strom-Temperaturkurven* zuzuordnen sind. Wir haben diese Werte einigen Stellen der Kurven *b* und *c* beigefügt und die damit erhaltenen korrigierten Kurven gestrichelt eingezeichnet. Sie zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ersten Versuchsweise einen Anstieg des Leitungsstromes mit der Temperatur, der als nahe linear erscheint.

Wenn die *Temperaturabhängigkeit des Leitungsstromes* im durchstrahlten Gas unter den gewählten Bedingungen durch die Gesamtheit unserer Messungen als sichergestellt gelten darf, so bleibt noch die Frage, ob und wie weit es berechtigt erscheint, hieraus auf eine entsprechende *Abhängigkeit der totalen Trägerbildung* im Gas zu schließen.

a) Man kann es vielleicht als einen Mangel unseres Verfahrens betrachten, daß die Strahlenquelle zusammen mit dem Gas auf verschiedene Temperaturen gebracht wird. Wenn auch nicht eine unmittelbare Veränderung der Ausstrahlung des Präparats oder der Strahleneigenschaften bei Temperaturvariation anzunehmen ist, so könnte man an Veränderungen der Struktur des Präparats oder seines metallischen Trägers denken. Wir suchten diesem Einwand von vornherein dadurch zu begegnen, daß wir als Präparatträger Platin benutzten und daß wir andererseits die Temperatur [auch um ein Abdampfen des Poloniums auszuschließen[1])] nicht über 250° C steigerten. Dann haben wir durch die Reihenfolge der Beobachtungen und durch zahlreiche Wiederholungen der Messungen uns versichert, daß jedes Meßergebnis unter allen Umständen reproduzierbar war und sich kein Anzeichen für irgendeine Veränderung der Konstanz der Strahlung fand. In dieser Hinsicht scheint uns auch das Ergebnis des Abkühlungsversuchs bedeutungsvoll, bei dem eine Beeinflussung des Präparats am wenigsten anzunehmen ist.

[1]) Vgl. J. Schemel, Ann. d. Phys. **85**, 137, 1928.

b) Die Mitwirkung von Dämpfen, die insbesondere bei den Erhitzungsversuchen hätten auftreten können und vielleicht eine andere Energie zur Trägerbildung beanspruchen würden, halten wir durchaus für ausgeschlossen, da wir für dauernde Kühlung der Ansatzröhre mit flüssiger Luft sorgten und die maßgebenden Messungen erst nach mehrfachem Ausheizen der Anordnung ausführten.

c) Am wichtigsten ist zweifellos die Frage des *Sättigungsstromes.* Von ihrer endgültigen Entscheidung hängt die Einsicht ab, ob und wie weit unsere Beobachtungen etwas Gemeinsames haben mit Feststellungen[1]) über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitserzeugung der durchdringenden Strahlen bzw. der γ-Strahlen, welche neuerdings in einem ge-

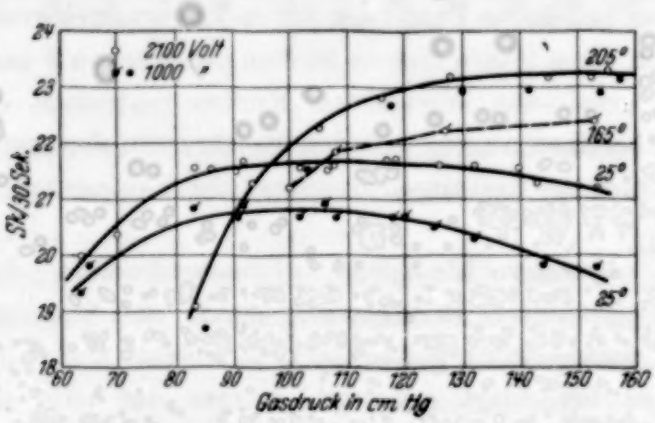


Fig. 6. Messungen bei gesteigerten Spannungen.

ringen Temperaturintervall für stark komprimierte Gase gemacht worden und uns im Verlauf unserer Versuche bekannt geworden sind. Es bedarf der direkten Prüfung, ob die bei 1000 Volt Elektrodenspannung in unseren Kurven über ein relativ breites Dichtebereich des Gases zutage tretende Stromkonstanz und die Tatsache, daß bei Temperaturvariation die Maximalwerte des Stromes stets bei nahe gleicher Gasdichte erreicht werden, und daß auch in Präparatnähe elektrische Feldstärken von weit über 1000 Volt/cm vorhanden sind, als genügendes Anzeichen für praktische Sättigung betrachtet werden kann.

Wir haben diese Prüfung zunächst in der Weise vorgenommen, daß wir ohne Änderung der Versuchsanordnung die Elektrodenspannung auf den Wert von 2100 Volt gesteigert und hiermit die Messungen wiederholt haben. Das Ergebnis zeigt auszugsweise Fig. 6. Man erkennt, daß die

[1]) A. H. Compton, R. D. Bennett u. J. C. Stearns, Phys. Rev. **38**, 1565, 1931; J. W. Broxon, ebenda **40**, 1022, 1932; K. Wolff, ZS. f. Phys. **75**, 570, 1932.

Steigerung der Spannung bei Zimmertemperatur noch eine Steigerung des maximalen Stromes um etwa 4% im Gefolge hat, eine volle Sättigung also tatsächlich nicht erreicht war. Das Dichtebereich, für welches Stromkonstanz auftritt, ist jetzt merklich breiter; bei Drucken von etwa 2 Atm. an macht sich aber wiederum Sättigungsmangel bemerkbar. Der Anstieg des Strommaximums mit wachsender Temperatur bleibt bestehen, wenn er auch weniger erheblich geworden ist. Es ist zu beachten, daß bei der höheren Temperatur der Einfluß der Spannungssteigerung stark zurücktritt, was offenbar dahin gedeutet werden darf, daß die beispielsweise bei 200° erhaltenen Maximalströme kaum um viel mehr als 1% vom Sättigungswert entfernt sein dürften. Bei tieferer Temperatur ist dies offenbar nicht mit dieser Annäherung zu behaupten, so daß die zwischen 25 und 205° festgestellte Steigerung des Maximalstromes um etwa 8% noch nicht als eine gleichwertige Steigerung der *totalen Trägerbildung* angesprochen werden darf. Mit zunehmender Annäherung an Sättigung werden die Strommaxima der tieferen Temperaturen mehr ansteigen als die der höheren, und der feststellbare Unterschied wird abnehmen. Immerhin scheint der bisherige Ausfall der Versuche anzudeuten, daß der Temperatureinfluß wohl nicht restlos durch Sättigungsmangel bei den tieferen Temperaturen verursacht ist, sondern auch in praktisch noch nachweisbarem Maße auf die totale Trägerbildung zu beziehen ist. Nachdem die Grenzen der Erscheinung festgelegt sind, wird die feinere Untersuchung weiterführen müssen.

Heidelberg, Physikalisch-Radiologisches Institut und Theoretisch-physikalischer Apparat.

Über die Änderung des Reflexionsvermögens des Wismuts durch Magnetisierung.

Von **E. Englert** und **K. Schuster**[1]) in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. September 1932.)

Die magnetische Widerstandsänderung des Wismuts macht sich auch bei tiefen Temperaturen im Reflexionsvermögen nicht bemerkbar.

In einer soeben erschienenen Note teilen McLennan, Allin und Burton[2]) Versuche mit, nach welchen die magnetische Widerstandsänderung von Wismut in dem Reflexionsvermögen desselben nicht zum Ausdruck kommt, was ja auch von Hagen und Rubens[3]) schon festgestellt wurde. Wir haben vor einiger Zeit über das gleiche Problem wesentlich weitergehende Versuche durchgeführt, deren Veröffentlichung im Zusammenhang mit anderen Versuchen über das Problem der Wismutleitfähigkeit erst nach deren Abschluß erfolgen sollte. Nachdem nun in der genannten Arbeit dieses Teilproblem von neuem aufgegriffen wurde, sollen unsere Ergebnisse, soweit sie dasselbe betreffen, hier mitgeteilt werden, zudem sie sowohl bezüglich der Empfindlichkeit als auch bezüglich ihrer Ausdehnung wesentlich weitergehen als die Versuche von Hagen und Rubens und von McLennan, Allin und Burton.

Da die Widerstandsänderung bei der Temperatur der flüssigen Luft ganz wesentlich größer ist als bei höheren Temperaturen, wurden unsere Versuche außer bei Zimmertemperatur auch bei -185^{0} C ausgeführt. Daher mußte das Reflexionsvermögen gemessen werden (an Stelle des Emissionsvermögens). Nach der Hagen-Rubensschen Formel (die allerdings für Bi nicht gültig gefunden wurde!) berechnen sich als Änderung des Reflexionsvermögens als Funktion von Temperatur und Magnetfeld die Werte der Tabelle 2, wobei die Widerstandswerte von Everdingen[4]) (Tabelle 1) und das Reflexionsvermögen nach Hagen und Rubens 81,4 (19^{0} C) und 89,0 % (berechnet für -185^{0} C) zugrunde gelegt wurden.

In Feldern von der Größenordnung 9 bis 12 Kilogauß sollte also das Reflexionsvermögen bei 19^{0}C um $\sim 5\,\%$, bei -185^{0}C um 35 % abnehmen.

---

[1]) Aus Breslau.

[2]) J. C. Mc Lennan, E. J. Allin, A. C. Burton, Phil. Mag. **14**, 508, 1932 (Septemberheft).

[3]) E. Hagen u. H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 131, 1904. Dies ist McLennan und Mitarbeitern anscheinend nicht bekannt gewesen. Die Empfindlichkeit ist bei McLennan sicherlich nicht größer, eher kleiner als in dieser Arbeit.

[4]) Literatur s. Handb. d. Elektrizität Bd. IV, Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1920.

Tabelle 1. Verhältnis des Widerstandes mit und ohne Feld.

Feld / Temp.	0	2450	5500	14 200 Gauß
19°	1,00	1,06	1,14	1,61
— 185°	1,00	4,54	10,2	42,7

Tabelle 2. Berechnete prozentische Änderung des Reflexionsvermögens im Magnetfeld.

Feld / Temp.	0	2450	5500	14 200 Gauß
19°	0	0,68	1,56	6,14 %
— 185°	0	11,8	22,7	51,6 %

Hierbei ist allerdings folgende Einschränkung zu beachten: Bei der üblichen Anordnung — Bi-Spiegel im Interferrikum eines Elektromagneten — steht die Spiegelnormale und damit der Lichtstrahl senkrecht auf der Feldrichtung. Infolgedessen wird bei Benutzung von natürlichem Licht ein gemittelter Longitudinal-Transversaleffekt beobachtet. Da der Longitudinaleffekt aber erfahrungsgemäß geringer ist als der Transversaleffekt, so ist im ungünstigsten Fall (Longitudinaleffekt gleich Null) nur mit einem halb so großen Effekt zu rechnen. Zur Sicherheit wurden aber auch Reflexionsmessungen mit polarisiertem Licht gemacht.

Methode. Es wurde eine im wesentlichen normale Reststrahlenanordnung benutzt: Auerstrumpf (als Lichtquelle), drei Gipsplatten, Mikroradiometer. Als Klappe diente eine Glasplatte vor der Lichtquelle, d. h. es wurde die Ausschlagsdifferenz mit und ohne Glasplatte im Strahlengang gemessen; der mittlere Wellenlängenbereich ist dann 9 μ. Der Bi-Spiegel wurde durch Polieren eines aus sehr reinem Bi gegossenen Stückes hergestellt. Sein Reflexionsvermögen für die mittlere Reststrahlenwellenlänge 9 μ ergab sich durch Vergleich mit einem Silberspiegel zu 68%. Höheres Reflexionsvermögen ließ sich nicht erreichen[1]); der von Hagen und Rubens angegebene Wert 81,4% bezieht sich auf einen durch Kathodenzerstäubung hergestellten Spiegel; solche zu verwenden, verbot sich, weil diese nach der Literatur anomale magnetische Widerstandsänderung zeigen[2]).

Die Anordnung des Dewargefäßes zur Kühlung des Spiegels sei kurz beschrieben (Fig. 1): Das Dewargefäß besteht aus einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr A, an dessen Ende W eine Erweiterung mit flachgedrückter Endfläche von etwa 3 cm² angeblasen war. Das äußere Rohr, kürzer als

[1]) Mc Lennan hat ein schlechteres Reflexionsvermögen ($\sim$ 45%)!
[2]) F. Gross, ZS. f. Phys. **64**, 520, 1930.

das innere, trug den angekitteten Planschliff P. Über W wurde ein gut passendes Kupferrohr geschoben, dessen Ende den zu untersuchenden Wismutspiegel trug. Über diesen reichte, bei P gedichtet, das Rohr R, dessen Ende mit der aufgekitteten Steinsalzplatte S verschlossen war.

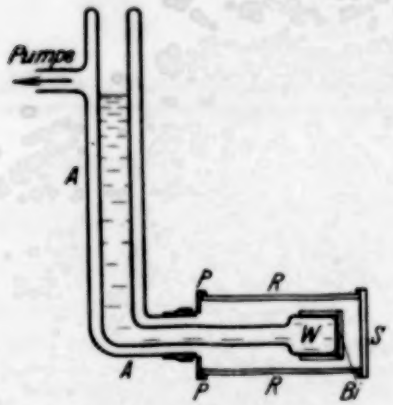


Fig. 1. Dewargefäß zur Kühlung des Bi-Spiegels.

Zur Kontrolle des Materials wurde von einem Teil ein Stäbchen geschnitten, dessen Widerstandsverhältnis mit und ohne Feld sich bei 10000 Gauß zu 1,41 (19° C) bzw. 14,8 (— 185° C), also ganz normal ergab.

Ergebnisse. Es war nicht die geringste Änderung des Reflexionsvermögens durch Magnetisierung feststellbar.

Bei Zimmertemperatur betrug der Meßausschlag 500 mm, der auf $\pm 0{,}5$ mm ($= 1\,‰$) sicher war. Bis 17000 Gauß blieb der Ausschlag ungeändert. Zu erwarten waren 12 bzw. 25 Skt., je nachdem man den Longitudinaleffekt gleich Null oder gleich dem Transversaleffekt ansetzt. Bei — 185° C war der Mikroradiometerausschlag etwa 400 mm bis zu Feldstärken von 9000 Gauß. (Wegen des Dewargefäßes war das Interferrikum größer, die Abschlußplatte nahm etwas Strahlung fort.) Zu erwarten war eine Ausschlagsänderung von 70 bzw. 140 Skt. Bei der Messung mit polarisiertem Licht (Selenspiegel) bei Zimmertemperatur betrug der bis 17000 Gauß feldunabhängige Ausschlag etwa $100 \pm 0{,}5$ Skt., während sich eine Änderung von 5 Skt. berechnen würde.

Zusammenfassung. Eine Änderung des Reflexionsvermögens von polykristallinem Wismut für $9\,\mu$ Wellenlänge ist nicht nachweisbar; wenn sie vorhanden ist, dann ist ihr Betrag bei Zimmertemperatur 25- bis 50 mal, bei — 185° C aber 100- bis 200 mal kleiner, als die allgemeine Formel verlangt.

Die Leitfähigkeit des Wismuts, mindestens ihre magnetische Zunahme, ist also keine normale Elektronenleitfähigkeit.

Wir versuchen zurzeit die Dispersion der magnetischen Widerstandsänderung für sehr hohe Frequenzen zu messen; bis 10^6 Hertz ist noch keine Anomalie aufgetreten.

Die Versuche wurden auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Gerlach ausgeführt. Der eine von uns (Schuster) möchte für die überaus freundliche Aufnahme, die er im Münchener Institut gefunden hat, auch an dieser Stelle seinen herzlichsten Dank aussprechen.

München, Physikalisches Institut der Universität, September 1932.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. B.)

Die Auflockerungswärme des Bleigitters.

Von **G. v. Hevesy, W. Seith** und **A. Keil** in Freiburg i. B.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. September 1932.)

Die Auflockerungswärme des Bleigitters (Ablösungsarbeit der Bleiatome) wird aus dem Temperaturkoeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit eines radioaktiven Bleiisotopen in Blei ermittelt und untersucht, ob diese Größe sowie die Diffusionsgeschwindigkeit strukturempfindlich ist.

Neben der Verdampfungswärme, Schmelzwärme und Gitterenergie gibt es eine weitere Energiegröße, die für den kristallisierten Aggregatzustand von Bedeutung ist. Es ist das die Auflockerungswärme des Kristallgitters, die Ablösungsenergie der Gitterbausteine. Die letztere ist die Aktivierungswärme der Selbstreaktion, die sich zwischen den Atomen des Metalls abspielt und zu einem Platzwechsel der Gitterbausteine führt. Bei elektrolytisch leitenden Substanzen kann man aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit die Auflockerungswärme der Ionen berechnen, falls ihre Überführungszahl bekannt ist. In Metallen ist man ausschließlich auf die direkte Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit angewiesen. Aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Diffusionskonstanten D berechnet sich die Auflockerungswärme Q nach der bekannten Formel

$$D = A e^{-\frac{Q}{RT}},$$

wo A eine praktisch temperaturunabhängige Konstante ist. Bei der Messung der Selbstdiffusion ist man meistens darauf angewiesen, die Vermischungsgeschwindigkeit zweier nahe verwandter Metalle, etwa des Goldes und Silbers, oder des Wolframs und Molybdäns zu verfolgen, die man dann in erster, ziemlich roher, Annäherung der Selbstvermischungsgeschwindigkeit der einen Komponente gleichsetzt. Die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in Blei läßt sich ohne eine solche Ausnahme streng ermitteln durch Messung der Diffusionsgeschwindigkeit eines radioaktiven Bleiisotops in gewöhnlichem Blei. Über Vorversuche in dieser Richtung wurde bereits früher berichtet[1]).

In dieser Abhandlung soll das Ergebnis einer Untersuchung mitgeteilt werden, die im Laufe der letzten Jahre ausgeführt worden ist und deren

[1]) G. v. Hevesy u. A. Obrutschewa, Nature **115**, 674, 1925.

Zweck eine möglichst genaue Festlegung der Auflockerungswärme des Bleigitters war, sowie die Feststellung, wie weit diese Größe und auch die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit im Blei strukturempfindlich ist. Die verwendete Methode wurde bei einer früheren Gelegenheit genau beschrieben[1]). Das Bleiisotop Th B wird auf der Bleioberfläche kondensiert und die Ionisation, die die vom letzteren (bzw. von seinem Folgeprodukt) ausgesandten α-Strahlen hervorruft, vor und nach dem Verlauf der Diffusion gemessen. Je tiefer das Th B durch Diffusion ins Blei eingedrungen ist, desto stärker wird die α-Strahlung absorbiert, desto geringer wird die von ihr hervorgerufene Ionisation. Die Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit von Th B in Blei, die der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Bleies gleichkommt, erfolgt nach einer von R. Fürth[2]) entwickelten Formel, in die die Ionisationswerte vor und nach der Diffusion, die Reichweite der α-Strahlen in Blei sowie die Zeit eingeht. Bei einer gleichfalls bereits beschriebenen empfindlicheren Modifikation der Methode wird statt der Ionisation, welche die α-Strahlen hervorrufen, die Rückstoßausbeute vor und nach der Diffusion festgestellt.

Zur Verwendung gelangte teilweise Blei „Kahlbaum", teilweise Blei von sehr hohem Reinheitsgrad, das uns in freundlicher Weise von der Akkumulatoren-Fabrik A.-G. in Hagen i. Westf. zur Verfügung gestellt wurde. Das Blei wurde durch längeres Schmelzen im Vakuum von seinem Gasgehalt befreit und durch ein Durchflußverfahren durch ein Kapillarensystem vom Oxydgehalt gereinigt. Die Bleieinkristalle wurden nach dem Verfahren von Kyropoulos dargestellt und zeichneten sich gegenüber dem kristallinen Blei durch auffallende Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation an der Luft aus. Wir haben alle zunächst zu besprechenden Versuche bei vollständigem Luftausschluß in einer Stickstoffatmosphäre oder in Vakuum ausgeführt und die die Einkristalle

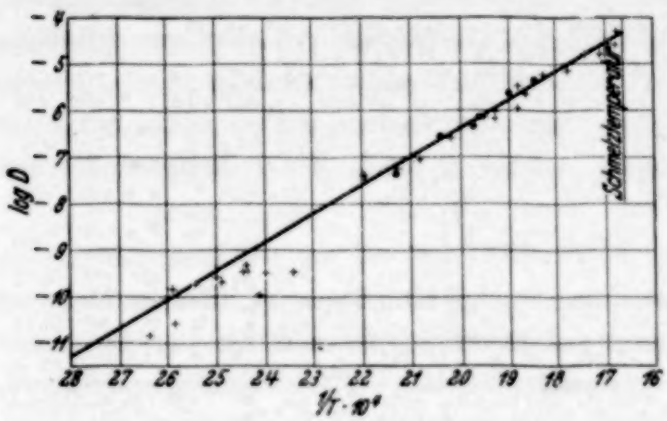


Fig. 1.

[1]) G. v. Hevesy u. W. Seith, ZS. f. Phys. **56**, 790, 1929; **57**, 869, 1929.
[2]) R. Fürth, Handb. d. phys. u. techn. Mechanik VII, 687, 1930.

enthaltenden Röhrchen erst in der evakuierten Apparatur abgesprengt. Alle in Tabelle 1 aufgezählten Ergebnisse lassen sich durch die Gleichung

$$D = 5{,}76 \cdot 10^5 \, e^{-\frac{14025}{T}} \quad \text{oder} \quad \log D = 5{,}76 - 0{,}4343 \, \frac{14025}{T},$$

bzw. durch eine Gerade (vgl. Fig. 1) darstellen. Es beträgt demnach $Q = 14025 \, Q \cdot R = 27870$ cal pro Mol und $A = 5{,}76 \cdot 10^5$, und innerhalb der Versuchsfehler zeigt sich kein Unterschied zwischen dem Verhalten der Einkristalle und des kristallinen Materials.

Tabelle 1.

Selbstdiffusion in Pb-*Einkristallen.*

Diffusionskonstante (D) *des* Th B *in Blei* (*Selbstdiffusionskonstante des Bleies*).

Nr.	t^0	D cm²/d	$1/T \cdot 10^6$	log D	Bemerkung [1])
1	182	$4{,}12 \cdot 10^{-8}$	2197	— 7,39	
2	196	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$	2131	— 7,24	
3	207	$8{,}2 \cdot 10^{-8}$	2083	— 7,09	Kristallines Blei
4	222	$2{,}45 \cdot 10^{-7}$	2020	— 6,6	Einkristall aus der Schmelze gezogen
5	238	$7{,}3 \cdot 10^{-7}$	1956	— 6,1	
6	245	$9{,}6 \cdot 10^{-7}$	1930	— 6,0	
7	245	$6{,}57 \cdot 10^{-7}$	1930	— 6,18	Einkristall aus der Schmelze gezogen
8	258	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	1883	— 5,96	
9	259	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$	1879	— 5,47	
10	263	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	1865	— 5,64	
11	275	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	1824	— 5,22	
12	290	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	1776	— 5,15	
13	301	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	1742	— 4,79	
14	312	$1{,}62 \cdot 10^{-5}$	1709	— 4,79	
15	317	$2{,}82 \cdot 10^{-5}$	1695	— 4,55	Einkristall aus der Schmelze gezogen
16	322	$2{,}36 \cdot 10^{-5}$	1680	— 4,63	Kristallines Blei
17	324	$4{,}78 \cdot 10^{-5}$	1674	— 4,32	

Nunmehr wurde untersucht, ob eine Zerstörung des Gefüges an der Oberfläche des Einkristalls mit einer Fräse, wobei die Probestücke allerdings für kurze Zeit an die Luft gebracht werden mußten, einen meßbaren Einfluß auf die Selbstdiffusionskonstante hat. Es konnte keine Wirkung der Bearbeitung auf die Diffusionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Tabelle 2. Auch die so erhaltenen Werte

[1]) In allen Fällen, wo eine Bemerkung aussteht, wurden nach Kyropoulos dargestellte Einkristalle verwendet, die in Nr. 6, 8 und 13 aus Blei „Kahlbaum", in allen anderen Fällen aus Blei der Akkumulatorenfabrik Hagen i. Westf. bestanden.

lassen sich durch die obige Gleichung bzw. die für das nicht bearbeitete Material gewonnene Gerade darstellen.

Tabelle 2.

Diffusionskonstante von Th B *in kalt bearbeitetem Blei.*

Nr.	t^0	D cm²/d	$1/T \cdot 10^6$	log D	Bemerkung
18	196	$4{,}13 \cdot 10^{-8}$	2130	— 7,38	Einkristall abgefräst
19	217	$2{,}87 \cdot 10^{-7}$	2040	— 6,54	„ „
20	233	$4{,}57 \cdot 10^{-7}$	1976	— 6,34	Kristallit „
21	237	$6{,}75 \cdot 10^{-7}$	1960	— 6,17	Einkristall „
22	254	$2{,}99 \cdot 10^{-6}$	1897	— 5,64	Kristallit „
23	270	$4{,}57 \cdot 10^{-6}$	1841	— 5,34	Kristallit getempert

Die oben besprochenen Ergebnisse beziehen sich auf ein Temperaturbereich, das sich vom Schmelzpunkt des Bleies (327°) bis 182° erstreckt. Unterhalb der letztgenannten Temperatur läßt sich die Selbstdiffusion durch Heranziehen der Erscheinung des Rückstoßes verfolgen. Wie bereits erwähnt, wird bei der letzteren Methode nicht mehr die Abnahme der Ionisation nach erfolgter Diffusion festgestellt, sondern die der Rückstoßausbeute. Während die Reichweite der gemessenen α-Strahlen in Blei $3 \cdot 10^{-3}$ cm beträgt, erstreckt sich die Reichweite der Rückstoßteilchen nur auf eine Dicke von etwa hundert Atomschichten ($4{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm). Entsprechend der kürzeren Reichweite der Rückstoßteilchen ist die letztgenannte Methode ganz wesentlich empfindlicher als die zuerst geschilderte. Bei der Untersuchung der Selbstdiffusion der Bleiionen im Bleijodid haben wir feststellen können, daß die α-Strahl- und die Rückstoßmessung dasselbe Ergebnis liefern, und trotzdem die Rückstoßmessungen Vorgänge in den obersten wenigen hundert Molekülschichten registrieren, sie ebenso gut reproduzierbar waren wie die α-Messungen. Rückstoßmessungen an Bleioberflächen zeigten dagegen eine große Empfindlichkeit der Metalloberfläche gegen äußere Einflüsse. So genügte eine kurzdauernde Berührung der Bleiprobe mit Luft, um die Diffusionswerte herunterzusetzen, und sogar in einer sorgfältig gereinigten Stickstoffatmosphäre genommene Werte lagen etwas tiefer als die beim Arbeiten in Vakuum festgestellten. Trotz der Unsicherheit, welche aus den erwähnten Gründen die Rückstoßwerte aufweisen, liegen auch die nach dieser Methode erhaltenen Meßpunkte in der Nähe der Geraden, welche auf Grund von α-Messungen erhalten wurden (vgl. Fig. 1), wobei auch noch berücksichtigt werden muß, daß die Rückstoßreichweite im Blei nicht genau bekannt ist, vielmehr aus den in Luft gemessenen Werten durch Extrapolation berechnet werden muß.

Tabelle 3.
Diffusionskonstante (D) von Thorium B *in Blei nach der Rückstoßmethode ermittelt.*

Nr.	t^0	D cm²/Tag	$1/T \cdot 10^6$	log D	Bemerkung über die Erwärmung des Bleies
1	106	$1{,}45 \cdot 10^{-11}$	2640	— 10,84	N_2
2	113	$1{,}42 \cdot 10^{-11}$	2590	— 9,85	Vakuum
3	114	$2{,}60 \cdot 10^{-11}$	2584	— 10,59	N_2
4	120	$1{,}93 \cdot 10^{-10}$	2544	— 9,72	Vakuum
5	128	$2{,}35 \cdot 10^{-10}$	2494	— 9,63	„
6	129	$1{,}97 \cdot 10^{-10}$	2487	— 9,71	„
7	136	$3{,}41 \cdot 10^{-10}$	2444	— 9,47	N_2
8	137	$4{,}59 \cdot 10^{-10}$	2438	— 9,34	Vakuum
9	137	$3{,}41 \cdot 10^{-10}$	2438	— 9,47	N_2
10	141	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	2415	— 9,97	Vakuum
11	144	$3{,}21 \cdot 10^{-10}$	2397	— 9,49	„
12	153	$3{,}29 \cdot 10^{-10}$	2346	— 9,48	N_2

Der Temperaturkoeffizient der Diffusionsgeschwindigkeit steht in ziemlich guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der bereits erwähnten Vorversuche, dagegen konnten wir den damals festgestellten Unterschied im Verhalten von Einkristallen und Kristalliten nicht reproduzieren, was möglicherweise davon herrührt, daß bei den Vorversuchen nicht vermieden werden konnte, daß die Einkristalle längere Zeit hindurch (während der Zählung der Szintillationen) mit Luft in Berührung kamen. Es folgt vielmehr eindeutig aus der vorliegenden Untersuchung, daß weder die Auflockerungswärme des Bleigitters noch die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Bleiatome strukturempfindlich ist. Womöglich steht dieses Ergebnis mit der leichten Rekristallisierbarkeit des Bleies in Zusammenhang, denn im System Molybdän—Wolfram konnte van Liempt[1]) wohl keine Strukturempfindlichkeit von Q, jedoch eine von A und damit der Diffusionskonstante feststellen. Er fand ein etwa achtmal größeres A im polykristallinen Material als im Einkristall beim Messen der Diffusionsgeschwindigkeit von Molybdän in Wolfram, und schon früher wurde in Salzen eine Strukturempfindlichkeit der mit der Selbstdiffusion Hand in Hand gehenden elektrolytischen Leitfähigkeit festgestellt[2]). Wie einer von uns (W. Seith) demnächst berichten wird, zeigt sich bei der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in Wismut eine Strukturempfindlichkeit.

---

[1]) S. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **195**, 366, 1931; Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas **51**, 114, 1932.

[2]) G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922; G. Tammann u. G. Veszi, ZS. f. anorg. Chem. **150**, 355, 1926; T. E. Phipps, W. D. Lansing u. T. G. Cooke, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 112, 1926 usw.

Van Liempt berechnet die A-Konstante aus der Gleichung

$$A = \frac{\pi x^2 \nu}{6},$$

wo x = Netzebenenabstand und ν = Schwingungszahl der Atome ist. Er findet im Falle der Diffusion von Molybdän in Wolframeinkristallen eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten A-Wert. Der von uns in Blei gemessene A-Wert ist dagegen rund tausendmal größer als der nach van Liempt berechnete. Die Selbstdiffusion (Selbstreaktion) in Blei stellt demnach, zumindest formal, einen Fall der Kettenreaktionen dar, wo die Kettenlänge davon unabhängig ist, ob ein Einkristall oder ein kristallines Material vorliegt.

Das Verhältnis der Selbstdiffusionskonstante des Bleies dicht oberhalb und unterhalb[1]) des Schmelzpunktes, der Auflockerungsgrad des Bleigitters beträgt

$$\frac{2}{5 \cdot 10^{-5}} = 40\,000.$$

Zum Schluß sei in Tabelle 4 noch die Größe der festgestellten molekularen Auflockerungswärme mit dem Energiegehalt, sowie der Schmelz- und Verdampfungswärme des Bleies verglichen.

Tabelle 4.

Kalorische Größen des Bleies.

	kcal : g-Atom
Schmelzwärme	1,1
Energiegehalt am Schmelzpunkt . .	3,5
Auflockerungswärme	27,9
Verdampfungswärme	36,2

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ist die Auflockerungswärme nicht sehr wesentlich kleiner als die Verdampfungswärme, doch ganz bedeutend größer als der Energiegehalt sowie die Schmelzwärme.

Zusammenfassung.

Die Auflockerungswärme des Bleigitters (Aktivierungswärme der Selbstreaktion der Bleiatome) beträgt 27 830 cal pro Mol. Sie ist ebensowenig wie die A-Konstante der Diffusionsgleichung strukturempfindlich.

Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft sei für die Unterstützung dieser Untersuchung bestens gedankt.

[1]) J. Groh u. G. v. Hevesy, Ann. d. Phys. **63**, 92, 1920.

Magnetisches Spektrum der Höhenstrahlen.

Von **Paul Kunze** in Rostock.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1932.)

Das Höhenstrahlproblem zeigt nur wenig Seiten, die experimentell zugänglich sind. Die bisherigen Arbeiten benutzen vorwiegend die integrale, durch Höhenstrahlen bedingte Ionisation in einem abgegrenzten Volumen und führen zu aufschlußreichen Ergebnissen; die Grundfrage nach der Energie der Strahlen ist aber auf diese Weise nur indirekt erschließbar.

Auf Anregung von Herrn Prof. Füchtbauer habe ich daher in der letzten Zeit den direkten Weg zur Energiebestimmung ausgeführt und die Höhenstrahlen in der Wilsonkammer einem Magnetfeld von etwa 18000 Gauß unterworfen. Das Magnetfeld wurde in einer eisenlosen Stromspule von 1100 kg Kupfergewicht erzeugt, welche mit 500 kW Gleichstrom gespeist wurde. Der Strom wurde zwei Quecksilber-Großgleichrichtern von je 250 kW entnommen, die uns durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Rostocker Elektrizitätswerks in den Morgenstunden zur Verfügung standen.

Wenn man Ladung und Ruhmasse der Korpuskeln kennt, ergibt sich aus der magnetischen Krümmung der Wilsonspuren die Energie. Bei der Auswertung wurde angenommen, daß es sich im Falle negativer Ladungen um Elektronen, im Falle positiver Ladungen um Protonen handelt. Bei der Bestimmung des Vorzeichens der Ladung wurde angenommen, daß die Anfangsrichtungen der Spuren nur aus dem Weltraum, also aus dem oberen Halbraum kommen können. Die Krümmungsmessung wird in manchen Fällen erschwert durch seltene minimale Richtungsänderungen der Spuren, die wohl einer Kernstreuung zuzuschreiben sind.

Die ausführliche Publikation der Einzelheiten mit den endgültigen Resultaten wird in nächster Zeit erfolgen; in der vorliegenden Mitteilung soll nur das vorläufige Gesamtergebnis berichtet werden. Es umfaßt etwa 80 Höhenstrahlspuren, von denen 59 Spuren eine meßbare Krümmung zeigen. Die Spuren ohne meßbare Krümmung sind meistens entweder zu

kurz oder zu unscharf; nur in einigen Fällen wurden lange und scharfe Spuren erhalten, die trotzdem keine Andeutung einer Krümmung zeigen. Die Energie eines dieser Teilchen, falls es sich um Elektronen handelt, müßte größer als etwa 10^{10} Volt sein.

Wir beschränken uns auf die 59 Spuren mit meßbarer Krümmung und zeigen das vorläufige Gesamtresultat in dem Schaubild der Fig. 1. Die Abszisse ist eine Energieskale mit 10^9 Volt als Einheit; die beobachtete

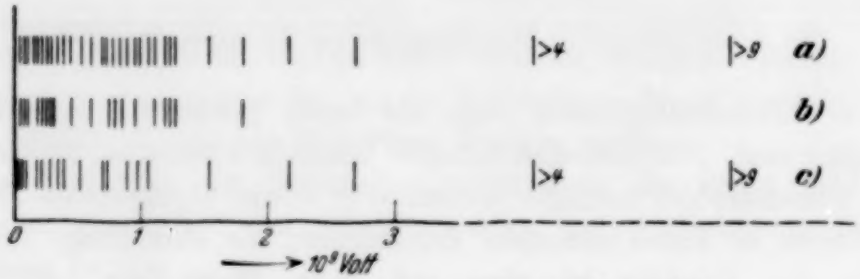


Fig. 1. Energiespektrum der Höhenstrahlkorpuskeln.
a) positive und negative. b) positive allein. c) negative allein.

Spur ist an der betreffenden Energiestelle durch einen Strich markiert, so daß eine Art Energiespektrum analog den optischen Linienspektren entsteht. Das Spektrum a zeigt alle 59 Spuren beiderlei Ladungsvorzeichens; 37 davon sind positiv gekrümmt, 22 negativ. Ein Teil der Spuren sind Doppelspuren, eine Aufnahme zeigt eine Dreifachspur. Das Spektrum b gibt die 37 positiven Spuren allein, das Spektrum c die 22 negativen allein.

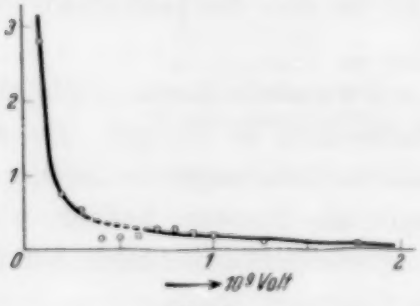


Fig. 2.
Häufigkeitsverteilung im Energiespektrum (willkürliche Ordinaten).

Nach kleineren Energien drängen sich die Spuren so dicht zusammen, daß eine Trennung im Schaubild nicht mehr möglich ist. Nach großen Energien hin nimmt die Häufigkeit der Spuren ungefähr monoton ab.

Diesen Sachverhalt zeigt Fig. 2 nochmals in anderer Form. Die Figur gibt die Häufigkeitsverteilung der Spuren von Fig. 1a über die Energieabszisse quantitativ wieder; die Ordinate ist in einem willkürlichen Maßstab gezeichnet. Die Punkte bedeuten die nach Fig. 1 beobachtete „Spurdichte" an der betreffenden Energiestelle, und man kann, von einer Schwankung bei $0{,}5 \cdot 10^9$ Volt abgesehen, eine monoton abfallende Kurve durch die Meßpunkte legen. Die Verteilung der Höhenstrahlkorpuskeln über die Energieskale scheint in dem betrachteten Gebiet somit einem Kontinuum

zu entsprechen und keine Maxima oder Minima zu besitzen. Bemerkenswert ist, daß unter den vorerwähnten Annahmen Energien mit mehr als 10^9 Volt vorkommen, welche somit größer sind als die Zerstrahlungsenergie eines einzelnen Protons.

Zusammenfassung. Eine Wilsonkammer in einem starken homogenen Magnetfeld zeigt gekrümmte Höhenstrahlspuren, aus denen sich unter gewissen Voraussetzungen die Energie der Korpuskeln ableiten läßt. Positive Teilchen sind merklich häufiger als negative. Es wird ein vorläufiger Überblick über das Gesamtergebnis in Form eines Energiespektrums mitgeteilt.

Hyperfeinstrukturen im Antimonfunkenspektrum und die Kernmomente der Antimon-Isotopen.

Von **J. S. Badami**, zurzeit in Charlottenburg.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1932.)

Die Feinstruktur einer Reihe von Sb II-Linien wurde mit einer Vakuumbogenlampe und einem Fabry-Perot-Etalon in Verbindung mit einem Zeiss-Dreiprismenapparat untersucht. Die Feinstruktur läßt sich deuten durch die Annahme eines Kernmoments $^5/_2$ für das häufigere Isotop Sb_{121} und $^7/_2$ für das Isotop Sb_{123}. Da eine Isotopenverschiebung bei den einfacheren Strukturen nicht beobachtet wurde, wurden ebenfalls die komplizierteren Strukturen ohne Annahme einer Verschiebung gedeutet. Die Aufspaltungsfaktoren zahlreicher Terme sind in einer Tabelle zusammengestellt und mit den Faktoren anderer Elemente verglichen. Mit Hilfe der Feinstruktur ließ sich die Serienanalyse der Sb II-Linien erweitern und verbessern.

Über die Hyperfeinstruktur von Antimonlinien liegen bisher nur die Angaben von Löwenthal[1]) vor, der bei den Linien 3267, 3722 und 3030 Å des Bogenspektrums je zwei Komponenten fand, und aus dem Zeemaneffekt der Linie 3267 schloß, daß das Kernmoment des Sb-Atoms $^2/_2$, $^3/_2$ oder $^4/_2$, aber nicht $^1/_2$ sei. Der Verfasser unternahm eine ausführliche Untersuchung der Hyperfeinstrukturen der Antimon-Bogen- und Funkenlinien. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst über die Feinstruktur der im Sichtbaren gelegenen Sb II-Linien berichtet.

Ein Schülerrohr, bei dem der untere Teil der Kathode mit Antimonmetall ausgekleidet war, erwies sich trotz einer Belastung bis zu 400 mA zu lichtschwach. Dagegen traten die Bogen- und Funkenlinien sehr lichtstark auf in einer Vakuumbogenlampe nach Stark und Küch[2]). Fig. 1 und 2 geben eine Ansicht der aus Quarzglas hergestellten Lampe und der benutzten Schaltung. Der Transformator T mit einer Leistung von 200 Volt × 2,5 Amp. sekundär war über den Widerstand von 80 Ω und eine Batterie von 230 Volt mit dem Rohr verbunden. Nach der Zündung der Entladung wurde der Transformator in der Sekundärseite kurzgeschlossen. Es erwies sich als zweckmäßig, zur Zündung des Bogens ein wenig Helium hineinzulassen, das nach der Zündung vollständig oder teil-

[1]) S. Löwenthal, ZS. f. Phys. **57**, 822, 1929.
[2]) J. Stark u. W. Küch, Phys. ZS. **6**, 438, 1905.

weise abgepumpt wurde. Es zeigte sich, daß bei geringem Heliumdruck die Bogenlinien gegenüber den Funkenlinien geschwächt werden. Der Spannungsabfall am Rohr betrug 45 Volt, die Stromstärke zwischen 3 und 5 Amp.

Zur Untersuchung der Feinstruktur diente ein Zeiss-Dreiprismenapparat in Verbindung mit Fabry-Perot-Etalon mit Invarringen von 1 bis 15 mm Dicke. Der Etalon wurde in den parallelen Strahlengang zwischen Kollimator und Prisma gesetzt. Für die Herstellung der Spiegel, die mit verschiedenen Silberschichtdicken benutzt wurden, erwies sich die Methode von Ritschl[1]) als sehr geeignet.

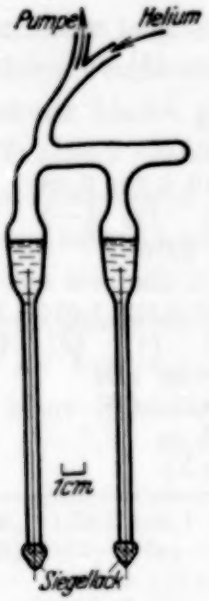


Fig. 1.

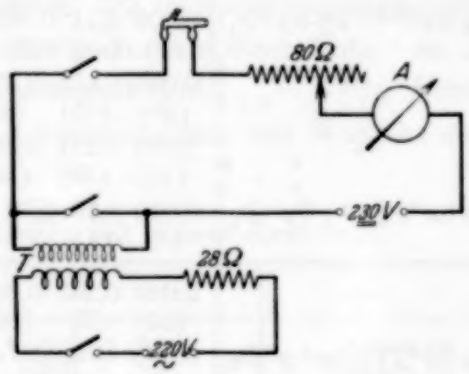


Fig. 2.

Die Aufnahmen wurden mit Agfa-Superpan und Ilford soft gradation-Platten im Rot und Gelb, Agfa-Andresa und Perutz-Persenso im Grün und Blau gemacht. Die Agfa-Superpan-Platten sind den Ilford-Platten an Empfindlichkeit im Rot und Gelb beträchtlich überlegen. Die Belichtungszeiten betrugen einige Minuten bis zu zwei Stunden.

Die Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Wellenlängen und Wellenzahlen der untersuchten Linien. Die Wellenlängenangaben beruhen teils auf eigenen Aufnahmen mit einem 4 m-Gitter (*) teils auf den Messungen von Walters[2]) und Schippers[3]). Die zweite Spalte enthält die Einordnung der Linien, auf die weiter unten noch eingegangen wird. Spalte 3 enthält die Feinstrukturen in Wellenzahlen mit drei Dezimalen. In einigen Fällen sind nur zwei Dezimalen

[1]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **69**, 578, 1931.
[2]) A. Walters, Scient. papers Bur. Stand. **17**, 161, 1921.
[3]) J. Schippers, Kayser-Handb. d. Spek. VI.

Tabelle 1. Feinstruktur der Antimonlinien.

λ / ν	Kombination	Beobachtete Feinstrukturen in cm^{-1}
4 104,77	—	0,000 0,503 0,749 0,931
24 355,1		(10) (8) (3) (3)
*4 111,30	$5p\,6s\,{}^3P_1^0 - 5p\,6p\,{}^1D_2$	0,000 0,470 0,82
24 316,4		(4) (3) (1)
4 140,61	${}^3D_2^0 - 5p\,6p\,{}^3P_1$	0,000 0,356 0,66 0,894
24 144,3		(7) (6) (4) (3)
4 195,10	$5s\,5p^3\,{}^3D_3^0 - 5p\,6p\,{}^3P_2$	
23 830,6		0,000 0,291 0,842 1,291 1,581 2,051 2,50 2,70
4 219,09	$5s\,5p^3\,{}^3D_3^0 - 5p\,6p\,{}^3D_3$	(10) (8) (12) (2) (4) (4) (1) (—)
23 695,1		
*4 260,50	$5p\,6s\,{}^3P_1^0 - 5p\,6p\,{}^3S_1$	0,000 0,485 0,662 0,831 1,023
23 464,8		(4) (3) (1) (1) (1)
4 506,71	$5p\,6s\,{}^3P_1^0 - 5p\,6p\,{}^3P_2$	— 0,16 0,000 0,32 0,414 0,519 0,781 0,88
22 182,9		(—) (7) (—) (5) (2) (2) (—)
4 735,39	$5p\,6s\,{}^3P_1^0 - 5p\,6p\,{}^3P_1$	0,000 0,11 0,545 0,662 0,866 1,048
21 111,7		(8) (—) (6) (2) (2) (2)
5 113,86	—	0,000 0,155 0,475 0,557 0,778 0,936 1,015 1,216 1,435
19 549,3		(20) (15) (8) (12) (3) (4) (4) (4) (2)
5 141,2	—	0,000 0,131 0,352 0,64 0,74 0,94 1,06
19 445		(10) (10) (12) (3) (3) (2) (1)
5 381,04	$5p\,6s\,{}^3P_2^0 - 5p\,6p\,{}^1D_2$	0,000 0,19 0,32 0,467 0,581 0,62
18 578,6		(8) (4) (4) (4) (3) (—)
5 464,40	—	0,000 0,230 0,663 1,01 1,206 1,421 1,651 1,800
18 295,2		(10) (8) (12) (1) (5) (4) (3) (2)
5 568,09	$5p\,6s\,{}^1P_1^0 - 5p\,6p\,{}^1D_2$	0,000 — 0,090 — 0,17 — 0,22
17 954,5		(6) (5) (3) (2)
5 639,74	$5p\,6s\,{}^3P_2^0 - 5p\,6p\,{}^3S_1$	0,000 0,205 0,450 0,584 0,700
17 726,4		(6) (5) (4) (4) (1)
*5 845,57	$5p\,6s\,{}^1P_1^0 - 5p\,6p\,{}^3S_1$	0,00 — 0,13
17 102,2		(4) (3)
5 895,01	—	0,000 0,117 0,589 0,680 0,959 1,159
16 958,8		(10) (8) (6) (8) (4) (5)
*5 910,7	$5p\,6s\,{}^1P_1^0 - 5p\,6p\,{}^1P_1$	0,000 0,106 0,17
16 914		(10) (6) (2)
6 005,00	—	— 0,465 — 0,282 — 0,136 0,000 0,196 0,395 0,548 0,720
16 648,2		(0) (3) (1) (8) (4) (7) (3) (3)
6 053,2	—	0,000 0,142 0,24 0,697 0,899 1,094 1,310
16 516		(4) (5) (—) (3) (2) (2) (3)
6 079,55	$5p\,6s\,{}^3P_2^0 - 5p\,6p\,{}^3P_2$	— 0,122 0,00 0,06 0,208 0,320 0,440 0,57
16 444,0		(1) (10) (3) (2) (3) (—)
6 129 98	$5p\,6s\,{}^3P_2^0 - 5p\,6p\,{}^3D_3$	— 0,11 0,000 0,13 0,201 0,320 0,391 0,501 0,54
16 308,8		(0) (10) (0) (7) (1) (5) (1) (—)
*6 319,77	$5p\,6s\,{}^1P_1^0 - 5p\,6p\,{}^3P_2$	0,000 — 0,117 — 0,247
15 819,0		(4) (3) (3)
6 503,03	$5p\,6s\,{}^3P_2^0 - 5p\,6p\,{}^3P_1$	0,000 0,236 0,48 0,57
15 373,2		(1) (1) (0) (0)

gegeben. Die stärkste Komponente ist als Nullpunkt gegeben, von dem aus die anderen Komponenten nach größeren (+) oder kleineren (−) Wellenzahlen zählen. Im allgemeinen sind die stärksten Komponenten gut aufgelöst, bei abschattierten Feinstrukturen sind die Köpfe vielfach aufgelöst, während die Enden diffus sind. Der wahrscheinliche Fehler beträgt nicht mehr als 0,007 cm^{-1} bei gut zu messenden Linien. Eine Klammer unter zwei Komponenten soll andeuten, daß diese nicht vollständig getrennt sind. Bei den aufgelösten Komponenten sind in Klammern Intensitäten beigefügt, die Intensitätsskale gilt jedoch nur innerhalb einer einzelnen Feinstrukutr, so daß die Intensitäten der Komponenten verschiedener Linien nicht miteinander verglichen werden können.

Tabelle 2 enthält die Liste der Linien, die entweder einfach sind oder deren Feinstruktur zu eng ist, um mit einem Perot-Fabry-Etalon von 15 mm Abstand beobachtet zu werden. Die Intensitätsangaben in Klammern beziehen sich auf die eigenen Aufnahmen. Auf einer Aufnahme mit 5 mm Plattenabstand erschien das Zinktriplett $4\,^3P^0_{2,1,0} - 5\,^3S_1$, λ 4811, 4722, 4680 als Verunreinigung. In Übereinstimmung mit Murakawa[1]) zeigte sich keine Struktur.

Tabelle 2. Sb-*Linien mit engerer Struktur.*

λ	λ	λ
6778,38 (7)	*5392,50 (3)	*4948,49 (8)
*6206,47 (5)	5239,43 (5)	*4947,40 (4)
*6192,99 (4)	*5209,01 (1)	4766,19 (6)
*6154,95 (6)	*5176,67 (8)	4757,91 (10)
*5979,27 (1)	*5172,52 (4)	*4711,28 (10)
5660,78 (2)	*5166,41 (8)	*4647,91 (3)
*5395,77 (3)	*5164,75 (2)	*4647,34 (3)

Tabelle 3 enthält die theoretische Struktur des Sb II-Spektrums. Tabelle 4 enthält die beobachteten Terme, die der Verfasser einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Prof. Lang[2]) verdankt. Die J-Werte 1 und 2 der Terme 58944 und 57662 wurden vertauscht und die unterstrichenen Linien wurden neu eingeordnet. Die L-Werte der zur Konfiguration $5\,p\,6\,s$ gehörenden Terme sind von Lang bestimmt. Die übrigen L-Werte sind von dem Verfasser einstweilen angenommen worden[3]).

[1]) K. Murakawa, ZS. f. Phys. **72**, 793, 1931.

[2]) R. J. Lang, Phys. Rev. 1932.

[3]) Die von Dhavale [Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 109, 1931] durchgeführte Analyse des Sb II-Spektrums ist weder mit der von Prof. Lang vorgeschlagenen Analyse, noch mit den von dem Verfasser auf Grund der Feinstrukturen abgeleiteten Änderungen dieser Analyse in Einklang.

Tabelle 3. Theoretische Struktur des Sb II*-Spektrums.*

Bahnen der äußeren Elektronen					Termbezeichnung	Terme						
5_1	5_2	5_3	6_1	6_2								
2	2	·	·	·	$5p^2$	^1S		^1D	^3P			
1	3	·	·	·	$5s\,5p^3$	$^1P^0$		$^1D^0$	$^3P^0$	$^3D^0$	$^3S^0$	$^5S^0$
2	1	1	·	·	$5p\,5d$	$^1P^0$	$^1D_1^0$	$^1F^0$	$^3P^0$	$^3D^0$	$^3F^0$	
2	1	·	1	·	$5p\,6s$		$^1P^0$			$^3P^0$		
2	1	·	·	1	$5p\,6p$	^1S	^1P	^1D	^3S	^3P	^3D	

Tabelle 4. Termschema von Sb II.

$5p\,6p$ / $5p\,6s$	$^3P_1$ 60014	$^3P_2$ 58944	$^3D_3$ 59079	$^3S_1$ 57662	$^1D_2$ 56810	$^1P_1$ 57850
$^3P_1^0$ 81126	21 111,7 **4735,39 (9)**	22 182,9 4506,71 (6)		23 464,8 4260,50 (6)*	24 316,4 4111,30 (4)*	23 276,3 **4295,01** (—)
$^3P_2^0$ 75388	15 373,2 **6503,03 (4)**	16 444,0 6079,55 (15)	16 308,8 **6129,98 (20)**	17 726,4 5639,74 (9)	18 578,6 5381,04 (8)	
$^1P_1^0$ 74763	14 748,7 **6778,38 (7)**	15 819,0 6319,77 (6)*		17 102,2 5845,57 (2)*	17 954,5 5568,09 (15)	16 914, **5910,7 (15)***
$5s\,5p^3\,^3D_3^0$ 82775		23 830,6 **4195,10 (15)**	23 695,1 **4219,09 (15)**		25 965,3 **3850,21 (7)**	
$^3D_2^0$ 84160	24 144,3 **4140,61 (9)**	25 215,2 **3964,75 (9)**	25 080,5 **3986,03 (9)**	26 498,2 **3772,77 (2)***		

Darauf wird später noch näher eingegangen. Die Intensitäten sind nach den Gitteraufnahmen des Verfassers bestimmt.

Nach Aston[1]) besitzt Antimon die beiden Isotopen 121 und 123 mit dem Mengenverhältnis $Sb_{121} : Sb_{123} = 100 : 78{,}5$. *Die Messungen der*

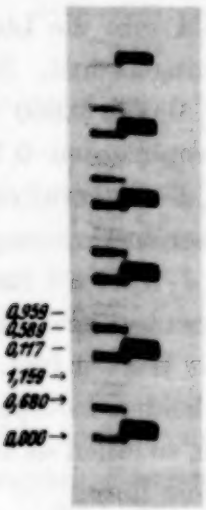


Fig. 3[2]). λ 5895 3 mm Abstand.

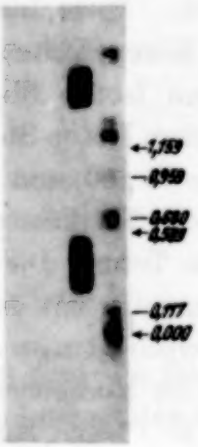


Fig. 4. λ 5895 4 mm Abstand.

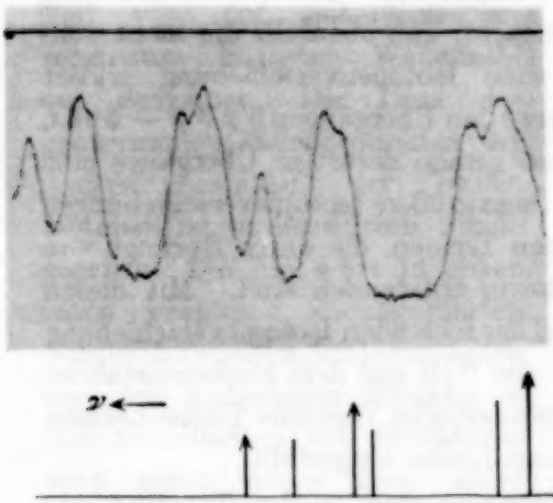


Fig. 5. Mikrophotometerkurve der Linie λ 5895 (4 mm Abstand).

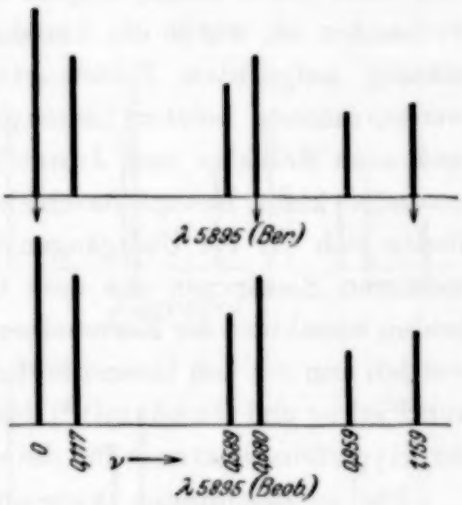


Fig. 5a.

Hyperfeinstrukturen wurden gedeutet unter der Annahme eines Kernmoments $i = {}^5/_2$ *für das Isotop* 121 *und* $i = {}^7/_2$ *für das Isotop* 123. Andere Werte

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 487, 1931.

[2]) In dieser Figur und auch in den anderen sind die Komponenten der häufigeren Isotopen mit einem Pfeil gezeichnet.

des Kernmoments ließen sich nicht mit den vorliegenden Messungen in Übereinstimmung bringen. Bei einzelnen Linien sind die Feinstrukturen der beiden Isotopen voneinander getrennt, bei anderen Linien, bei denen die Aufspaltungsfaktoren der beiden Isotopen voneinander nicht genügend verschieden sind, überlagern sich die Feinstrukturen.

Ein besonders übersichtliches Aufspaltungsbild gibt die Linie 5895 Å (3, 4, 5, 5a). Diese Linie ist bisher noch nicht eingeordnet. Sie besteht aus sechs Komponenten. Die drei Komponenten 0,000, 0,680 und 1,559 werden dem Isotop Sb_{121}, die drei anderen Komponenten 0,117, 0,589 und 0,959 dem Isotop Sb_{123} zugeordnet. Dann sind die Intervallverhältnisse $680 : 479 = 71 : 50$ und $472 : 370 = 90 : 70$ in Übereinstimmung mit der Annahme der Kernmomente $^5/_2$ bzw. $^7/_2$ und des J-Wertes 1 für den aufgespaltenen Term. Die Intensitäten der Komponenten sind ebenfalls in Übereinstimmung mit den nach Hill[1]) berechneten Werten (vgl. Tabelle 6 und 1). Berechnet man die Schwerpunkte für die beiden Isotopen aus den Abständen der Komponenten und ihren Intensitäten, so fallen sie zusammen, es besteht also keine Isotopenverschiebung bei dieser Linie.

Unter der Annahme der Kernmomente $^5/_2$ und $^7/_2$ wurden nun die Aufspaltungsbilder der anderen Linien untersucht. Da die Linien 5895 und 4219 (siehe unten) zeigen, daß bei ihnen keine Isotopenverschiebung vorhanden ist, wurde die Annahme gemacht, daß ebenfalls die nicht vollständig aufgelösten Feinstrukturen ohne Isotopenverschiebung erklärt werden müssen. Letztere Linien gehören zu den Übergängen $5\,p\,6\,p - 5p6s$, und nach Schüler und Jones[2]) zeigen gerade derartige Übergänge eine besonders kleine Isotopieverschiebung. Denn größere Isotopieverschiebungen finden sich nur bei Übergängen zwischen Termen, die durch Sprünge von mehreren Elektronen aus dem Grundterm entstanden sind. Mit diesen beiden Annahmen der Kernmomente und der fehlenden Isotopieverschiebung wurden nun mit den Intensitätsformeln von Hill und dem Rechenverfahren von Fisher und Goudsmit[3]) durch systematische Versuche Termschemata der Hyperfeinstrukturen für die einzelnen Linien aufgestellt.

Die so bestimmten Aufspaltungsfaktoren sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Terme, die zweite und dritte Spalte die zugehörigen Intervallfaktoren für die beiden Isotopen Sb_{121} und Sb_{123} in tausendstel Wellenzahleinheiten. Von den tieferen Termen,

[1]) E. Hill, Proc. Nat. Acad. Sc. **15**, 779, 1929.
[2]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **75**, 563, 1932.
[3]) R. Fisher u. S. Goudsmit, Phys. Rev. (2) **37**, 1059, 1931.

die zu den Linien 5895 und 5114 gehören, sind nur die inneren Quantenzahlen gegeben.

Tabelle 5. Intervallfaktoren.

Terme	Intervallfaktoren in 10^{-3} cm^{-1}	
	Sb_{121}	Sb_{123}
$5p\,6s\ {}^3P_1^0$	188	104
$5p\,6s\ {}^3P_2^0$	74	42
$5p\,6s\ {}^3P_1^0$	klein	klein
$5p\,6p\ {}^3P_1$	19	12
$5p\,6p\ {}^3P_2$	32	16
$5p\,6p\ {}^3D_3$	19	10
$5p\,6p\ {}^3S_1$	26	14
$5p\,6p\ {}^1D_2$	26	10
$5p\,6p\ {}^1P_1$	klein	klein
$5s\,5p^3\ {}^3D_3^0$	174	93
λ 5895 $g=1$	193	105
λ 5114 $g=2$	120	64

Aus den so bestimmten Aufspaltungsfaktoren sind die theoretischen Aufspaltungsbilder zusammen mit den theoretischen Intensitäten in Tabelle 6 angegeben. Die erste Spalte enthält die Wellenlängen, die zweite die Komponenten in zwei Reihen für die beiden Isotopen in 10^{-3} cm^{-1} und außerdem in Klammern die theoretischen Intensitäten. Die Wellenzahlen sind von der mit Null bezeichneten kleinsten Wellenzahl aus gerechnet. Die Lage des gemeinsamen Schwerpunktes der Aufspaltungsbilder der beiden Isotopen ist in der dritten Spalte gegeben. Die Fig. 4 bis 14 geben einen graphisch durchgeführten Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Strukturen. Auf Einzelheiten der Strukturen wird weiter unten noch näher eingegangen.

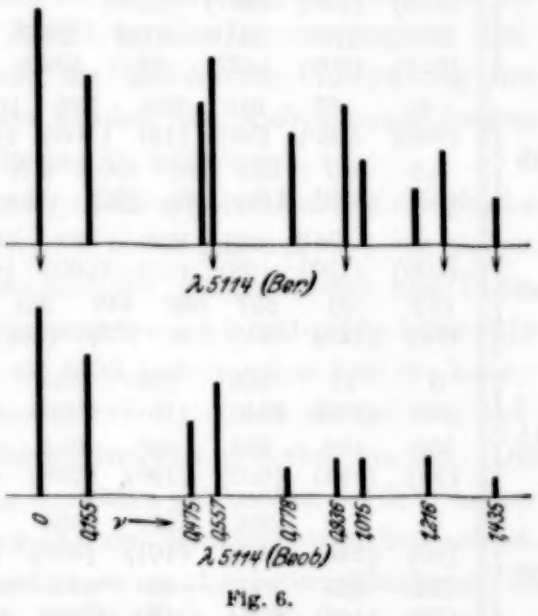


Fig. 6.

λ 5114 (Fig. 5). Die stärkeren Komponenten des Aufspaltungsbildes lassen sich leicht bestimmen. Offensichtlich entsteht diese Linie durch den Übergang von einem wenig aufgespaltenen Term zu einem weiter aufgespaltenen Term mit der inneren Quantenzahl $J = 2$. Das berechnete Schema

Tabelle 6. Aus den Intervallfaktoren berechnete Strukturen.

λ	Berechnete Strukturen in 10^{-3} cm^{-1}.	Schwerpunkt
5895	0 676 1158 (20) (15) (10) 116 589 (956) (15) (12) (9)	483
5114	0 540 960 1260 1440 (25) (20) (15) (10) (5) 152 504 792 1016 1176 (18) (15) (12) (9) (6)	600
4219	0 104 871 957 1067 1588 1654 1740 2149 2197 2263 (327) (2553) (489) (1584) (327) (514) (917) (489) (432) (494) (514) 331 396 880 935 1000 1347 1392 1447 1730 1765 1810 (271) (1745) (425) (1031) (271) (480) (535) (425) (453) (219) (480) 2556 2584 2632 2817 2845 (267) (261) (432) (213) (267) 2031 2056 2091 2248 2263 2288 2388 2403 (360) (51) (453) (216) (0) (360) (72) (216)	1267
4195	0 813 957 1484 1596 1740 2013 2093 2205 2400 (3600) (2444) (556) (1543) (813) (44) (864) (833) (103) (373) 282 798 886 1238 1310 1398 1600 1656 1728 1886 (2520) (1702) (458) (1056) (698) (46) (566) (754) (120) (216) 2448 2528 2661 2709 (683) (144) (467) (133) 1926 1982 2118 2158 2258 (658) (206) (432) (288) (360)	1145
4735	0 67 610 658 725 1080 1128 (100) (180) (98) (12) (100) (42) (98) 113 167 539 581 635 903 945 (82) (128) (81) (5) (82) (45) (81)	489
4260	0 91 593 658 749 1063 1128 (100) (180) (98) (12) (100) (42) (98) 118 181 537 586 649 901 950 (82) (128) (81) (5) (82) (45) (81)	496
4111	0 91 208 593 658 742 1024 1063 1128 (40) (240) (840) (101) (307) (432) (168) (235) (157) 153 198 253 586 621 666 925 950 985 (39) (196) (605) (108) (256) (308) (202) (194) (108)	548
4507	0 112 256 578 658 770 1000 1048 1128 (40) (240) (840) (101) (307) (432) (168) (235) (157) 151 223 311 563 619 691 887 927 983 (39) (196) (605) (108) (256) (308) (202) (194) (108)	566
5640	0 242 333 436 501 592 621 686 732 (840) (432) (240) (157) (307) (40) (235) (101) (168) 60 228 291 368 417 480 515 564 624 (605) (308) (196) (108) (256) (39) (194) (108) (202)	305

λ	Berechnete Strukturen in 10^{-3} cm^{-1}													Schwerpunkt
5381	0	117	242	333	436	450	501	582	592	621	686	693	732	357
	(44)	(196)	(62)	(86)	(58)	(44)	(25)	(37)	(62)	(1)	(58)	(11)	(37)	
	78	133	264	309	364	418	453	498	540	565	600	645	670	
	(37)	(136)	(53)	(55)	(37)	(51)	(11)	(53)	(35)	($^1/_2$)	(51)	(23)	(35)	
6080	0	144	221	333	400	477	480	537	585	592	648	665	696	354
	(44)	(196)	(62)	(86)	(58)	(44)	(25)	(37)	(1)	(62)	(11)	(58)	(37)	
	84	172	243	315	376	403	432	483	504	523	579	588	628	
	(37)	(136)	(53)	(55)	(51)	(37)	(11)	(35)	(53)	($^1/_2$)	(51)	(23)	(35)	
6120	0	86	190	267	333	419	478	526	592	635	663	711	746	774	418
	(1)	(19)	(120)	(3)	(27)	(81)	(5)	(28)	(51)	(4)	(23)	(29)	(16)	(12)	
	109	164	229	295	340	395	449	484	529	571	596	631	661	676	701
	(2)	(15)	(84)	(4)	(23)	(57)	(7)	(25)	(35)	(10)	(22)	(19)	(12)	(14)	(7)

mit den Intervallfaktoren 120 für Sb_{121} und 64 für Sb_{123} ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen, bis auf den Abstand zwischen den Komponenten 0,475 und 0,557, die ein wenig zu weit voneinander liegen. Diese Abweichung kann durch die nahe Lage der beiden starken Komponenten bedingt sein. Die Komponente 1,216 ist deutlich komplex. Sie ließ sich jedoch nicht auflösen, denn bei ihrem großen Abstand von der Hauptlinie konnte sie ohne Überlagerung nur mit Etalonabständen von weniger als 4 mm untersucht werden, die zur Auflösung nicht hinreichten. Bei dieser Linie ist ebenso wie bei λ 5895 für die Bestimmung der Aufspaltungsfaktoren des tieferen Terms die unbekannte Aufspaltung des höheren Terms als Null angenommen worden, die Aufspaltungsfaktoren sind daher um den entsprechenden Betrag zu korrigieren.

λ 4195 und 4219 (Fig. 6). Diese beiden Linien haben beinahe die gleiche Struktur. Bei einem Etalonabstand von 7 bis 10 mm ließ sich ein kleiner Unterschied in den Strukturen feststellen, der jedoch infolge von Überlagerungen der Komponenten nicht gemessen werden konnte. Die Linie 4219 ist jedoch ein wenig besser aufgelöst als 4195, insbesondere sind die beiden Komponenten 1,291 und 1,581 besser getrennt, so daß sie bei der Aufstellung der Aufspaltungen mit größerem Gewicht gewertet wurden. Die Strukturen dieser Linien sind die am weitesten getrennten der hier untersuchten Linien und wurden mit 1 bzw. 1,6 mm Etalonabstand beobachtet. Der J-Wert 3 für den tieferen Term zusammen mit den Intervallfaktoren 155 und 83 für Sb_{121} bzw. Sb_{123} gibt die Struktur dieser Linien gut wieder. Der obere Term ist hier wieder als nicht aufgespalten angenommen. Die beiden Isotopen sind voneinander teilweise gut getrennt. Die zweiten Komponenten der beiden Isotopen überlagern sich und bilden die stärkste

Komponente 0,842. Die Schwerpunkte der beiden Aufspaltungsbilder fallen zusammen. Die gleiche Struktur der beiden Linien macht es sicher, daß der tiefere Term bei beiden Linien gemeinsam ist. Außerdem ist die Wellenzahldifferenz zwischen diesen beiden Linien: 135 cm^{-1} gleich der Differenz der Linien 6080 und 6130. Daher haben 4195 und 6080 sowie 4219 und 6130 gemeinsame obere Terme. Dadurch ist der Wert 2 der inneren Quantenzahl

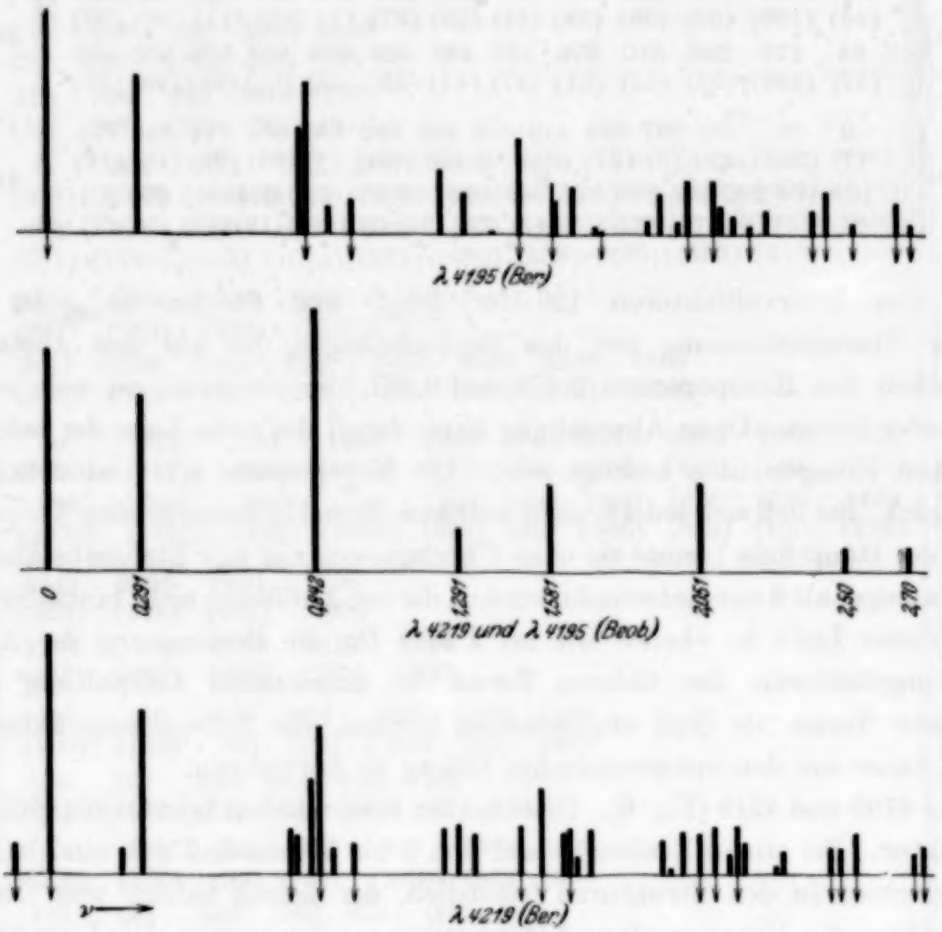


Fig. 7.

des Terms 58944 bestimmt. Dieser Term ist entweder $5\,p\,6\,p\,{}^3P_2$ oder $5p\,6p\,{}^3D_2$. Unter Berücksichtigung der Intensitäten der einzelnen Übergänge ist dieser Term als ${}^3P_2$ zu deuten. Der Term 59079 hat $J = 3$, da er außer mit dem Term ${}^3P_2^0$ mit keinem weiteren Term der Konfiguration $5p\,6s$ kombiniert. Daher muß dieser Term $5p\,6p\,{}^3D_3$ sein. Der Term 82775 mit $J = 3$ ist entweder $5s\,5p^3\,{}^3D_3^0$ oder $5p\,5d\,{}^3D_3^0$ oder ${}^3F_3^0$. Die weite Feinstruktur dieser Linien weist auf eine große Wechselwirkung zwischen den äußeren Elektronen und dem magnetischen Kern hin, was mehr für einen $5s\,5p^3$-Term als für einen $5p\,5d$-Term spricht. Daher ist der Term

hier als $5s\,5p^3\,{}^3D_3$ angenommen. Es sei erwähnt, daß nach Lang im äußersten Ultraviolett Kombinationen dieses Terms mit Termen der Konfiguration $5\,p^2$ auftreten. Der Term 57662 kombiniert nicht mit 82775 und aus der geringen Intensität der Kombination mit $5p\,6s\,{}^1P_1^0$ folgt, daß er wahrscheinlich $5p\,6p\,{}^3S_1$ oder ${}^3P_1$ oder ${}^3D_1$ ist. Der Term 82775 kombiniert ebenfalls mit 56810 in der Linie 3850 Å. Die Struktur dieser Linie, die mit einem Quarzspektrographen und mit durch die Hochheimsche Legierung versilberten Platten erhalten wurde, konnte wegen der geringen Intensität nicht bestimmt werden, sie scheint jedoch mit der Struktur der Linie 4219 übereinzustimmen. Aus diesem Grunde und da der Term so stark mit $5p\,6s\,{}^1P_1^0$ kombiniert, ist der Term 56810 als $5p\,6p\,{}^1D_2$ festgelegt.

Unter Berücksichtigung der Aufspaltungsfaktoren der oberen Terme 58944 und 59079 ergeben sich für den Term 82775 die Aufspaltungsfaktoren $174_{Sb_{121}}$ und $93_{Sb_{123}}$, und zwar erhält man aus beiden oberen Termen die gleichen Resultate.

λ 4141. Diese Linie ist nicht vollständig aufgelöst, aber ihre weite Struktur und die Intensitätsverteilung innerhalb der Komponenten weisen darauf hin, daß wahrscheinlich der tiefere Term der weiter aufgespaltene ist. Die Einordnung dieser Linie sowie der anderen, die den Endterm 84160 haben, ist nur durch die entsprechenden konstanten Differenzen gegeben. Aufspaltungsfaktoren lassen sich für diesen Term nicht bestimmen. In dem Termschema Tabelle 4 ist der Term 84160 mit ${}^3D_2^0$, und der Term 60014 mit ${}^3P_1$ bezeichnet.

λ 4111, 4260, 4507, 4735 (Fig. 8, 9, 10 und 11). Von diesen Linien mit dem Endterm ${}^3P_1^0$ ist 4111 kaum aufgelöst und ihre schwächste Komponente ist, verglichen mit den beiden anderen, sehr schwach. λ 4735 ist gut aufgelöst, so daß sich daraus die Intervallfaktoren des ${}^3P_1^0$-Terms gut bebestimmen ließen. Bei diesen Linien sind die beiden stärksten Komponenten stets gut aufgelöst, während sich zwischen den schwächeren Komponenten ein kontinuierlicher Untergrund findet, der auf weitere unaufgelöste Komponenten hinweist. Dies ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Strukturen. Die Aufspaltungsfaktoren 193 und 105 des zur Deutung der Struktur der Linie 5895 angenommenen Terms stimmen so gut mit den Aufspaltungsfaktoren 188 und 104 des ${}^3P_1^0$-Terms überein, daß diese beiden Terme wahrscheinlich identisch sind und der obere Term der Linie 5895 $5p\,6p\,{}^3P_0$ ist.

λ 5381, 5640, 6080, 6130, 6503 (Fig. 12, 13, 14, 15). Die Feinstrukturen dieser Linien, die den $5p\,6s\,{}^3P_2^0$-Term als Grundterm haben, ergeben

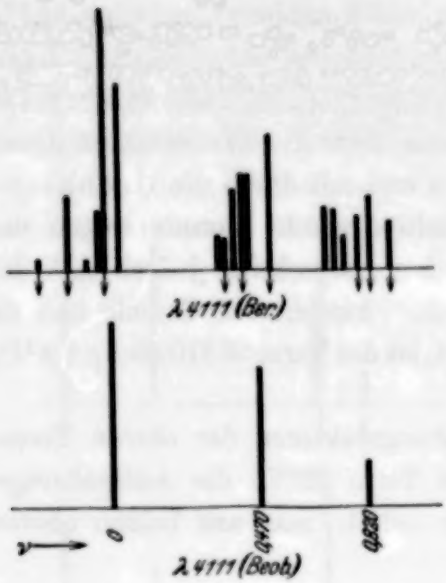


Fig. 8.

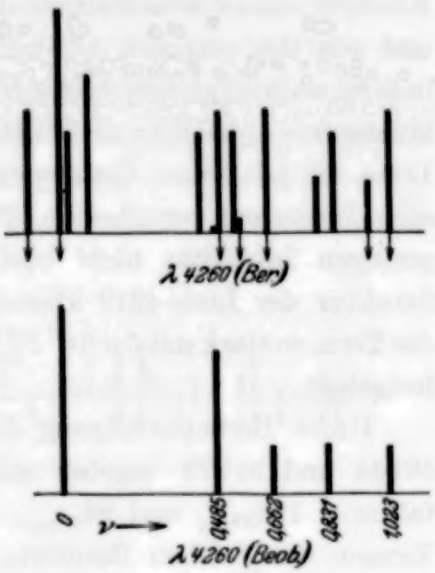


Fig. 9.

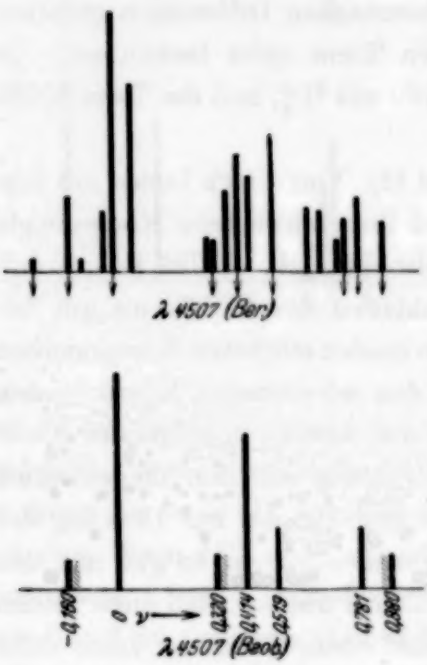


Fig. 10.

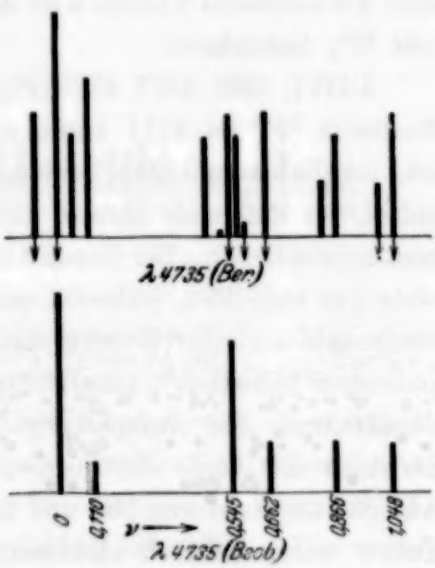


Fig. 11.

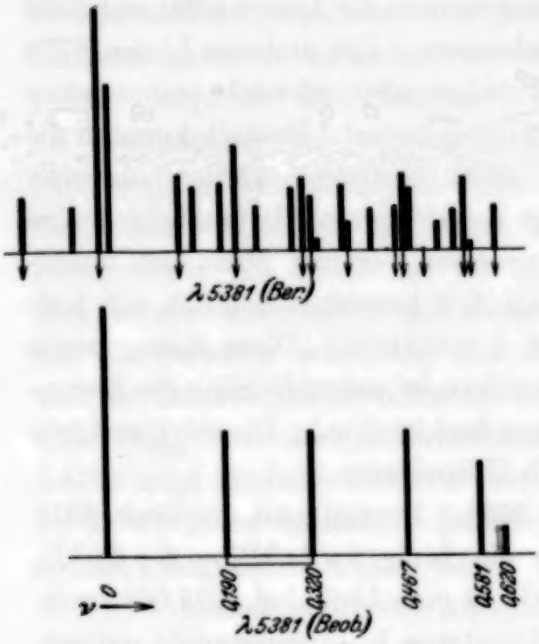


Fig. 12.

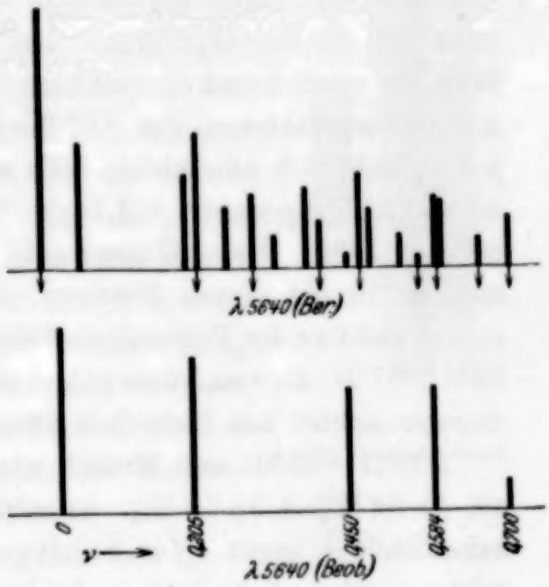


Fig. 13.

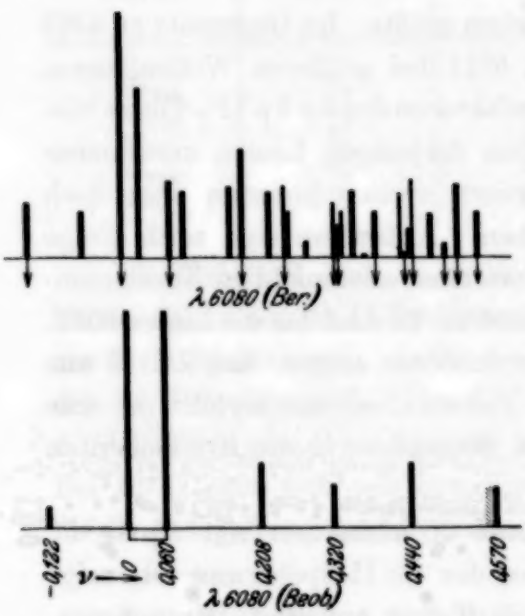


Fig. 14.

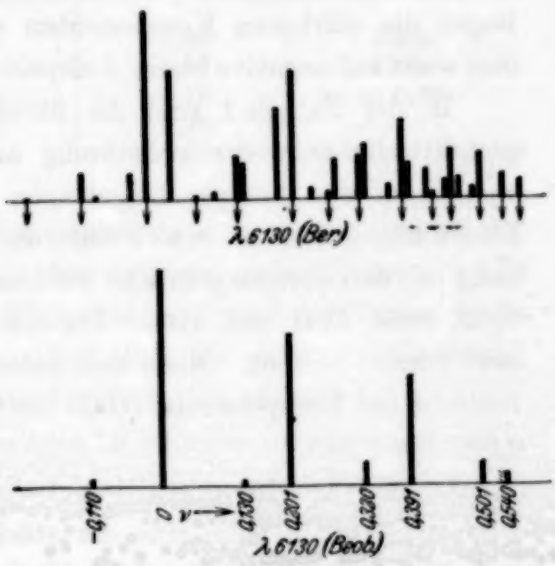


Fig. 15.

unabhängig von den oben genannten Linien die Aufspaltungsfaktoren der zur Konfiguration $5p\,6p$ gehörigen Terme.

Die Intensitäten der einzelnen Komponenten der Linien 6320 und 5568 sind nach steigender Wellenlänge abschattiert. Die anderen Linien 6778 und 5846, die den $^1P_1^0$-Term enthalten, sind ziemlich schwach, insbesondere 6778, die anscheinend eine sehr enge Struktur besitzt. Deshalb konnten die Aufspaltungsfaktoren des $^1P_1^0$-Terms nicht bestimmt werden, sie sind jedoch sicherlich sehr klein. 5568 zeigt bei kleinerem Plattenabstand eine schwache Komponente $+ 1{,}14\,\mathrm{cm}^{-1}$, gemessen von der Mitte der unaufgelösten Linie. Diese Komponente zeigt sich besonders deutlich auf Aufnahmen in der ersten Ordnung eines 4 m-Gitters. Diese Komponente gehört nicht zu der Funkenlinie 5568, sondern ist wahrscheinlich die Bogenlinie 5567,97, die von Löwenthal eingeordnet ist (l. c.). Die stärkere Linie dagegen gehört mit Sicherheit zum Sb II-Spektrum.

λ 5911 verhält sich ähnlich wie λ 5568. Deutet man die Linie 5911 als $5p\,6s\,^1P_1^0 - 5p\,6p\,^1P_1$, so müßte die Linie $5p\,6s\,^3P_1^0 - 5p\,6p\,^1P_1$ bei 4295,01 Å liegen. Von Schippers[1]) ist eine Linie bei 4295,008 beobachtet worden, die jedoch in der hier benutzten Lichtquelle nicht auftrat. Vielleicht ist der obere Term $5p\,6p\,^1P_1$, der stark mit $5p\,6s\,^1P_1^0$ kombiniert, während die Interkombinationen schwach sind. Die Linie $5p\,6s\,^3P_2^0 - 5p\,6p\,^1P_1$ ist überhaupt nicht beobachtet. Wegen der komplizierten Struktur der Linie kann der obere Term nicht ein S-Term sein, der ja einfachere Feinstrukturen ergeben müßte. Im Gegensatz zu 5568 liegen die stärkeren Komponenten von 5911 bei größeren Wellenlängen, dies weist auf negative kleine Aufspaltungsfaktoren des $5p\,6p\,^1P_1$-Terms hin.

In der Tabelle 1 sind die Strukturen derjenigen Linien zusammengestellt, die entweder vollständig analysiert werden konnten oder doch wenigstens zur Analyse beigetragen haben. Außerdem sind noch einige Linien angegeben, die eine Feinstruktur besitzen, aber nicht in Zusammenhang mit den übrigen gebracht werden konnten. Es sind das die Linien 6053, 6005, 5464, 5141 und 4105. Die Gitteraufnahmen zeigen, daß λ 6153 aus zwei Linien besteht. Nach den Interferometeraufnahmen zerfällt die eine Linie in die Komponenten 0,000 bis 0,24, die andere in die Komponenten 0,697 bis 1,310.

λ 6005 (Fig. 15) soll nach Lang eine Kombination mit $5p\,6s\,^1P_1^0$ sein. Diese Linie, die eine der stärksten des Sb II-Spektrums ist, zeigt jedoch eine derartige Struktur, daß beide Terme aufgelöst sein müssen,

[1]) Schippers, Kaysers Handb. d. Spek. VI.

so daß ein $^1P_1^0$-Term für diese Linie nicht möglich ist. Die Komponenten 0,000 und 0,395 in Tabelle 1 sind sicher komplex. λ 5464 ist sehr weit aufgespalten. Die größeren Aufspaltungsfaktoren gehören sicherlich zu dem tieferen Term, jedoch zeigt die Feinstruktur der Linie, daß auch die Aufspaltung des oberen Terms beträchtlich ist. Die Struktur weist auf den J-Wert 3 für den unteren Term hin. Wie bei 4219 und 5464 ist die dritte Komponente bei λ 5141 die stärkste. Nur die ersten drei Komponenten lassen sich messen, man kann jedoch aus der Struktur schließen, daß der J-Wert 3 beträgt und die Intervallfaktoren für die beiden Isotopen Sb_{121} und Sb_{123} von der Größenordnung 65 und 35 sind. λ 4105 zeigt ähnliche Struktur wie die Linien, die den $5p\,6s\,^3P_1^0$-Term enthalten, jedoch liegen die Komponenten umgekehrt. Das würde bedeuten, daß der obere Term den J-Wert 1 besitzt und seine Aufspaltungsfaktoren im Verhältnis zu denen des unteren Terms groß sind.

Fig. 16.
λ 6005 4 mm Abstand.

Tabelle 7. Vergleich zwischen den Totalaufspaltungen.

Element	Kernmoment	Totalausspaltungen in cm^{-1}		
		$^3P_1^0$	$^3P_2^0$	$^1P_1^0$
Sb_{121}	$5/2$	1,13	0,89	klein
Sb_{123}	$7/2$	0,83	0,67	klein
Bi_{209}	$9/2$	3,91	2,18	— 0,53
Tl_{205}	$1/2$	4,02	3,45	— 1,27
As_{75}	$3/2$	0,31	0,25	klein und negativ

Die Tabelle 7 gibt einen Vergleich zwischen den Aufspaltungen der Terme $5p\,6s$ des Sb II-Spektrums mit den entsprechenden Termen $6p\,7s$ des Bi II-Spektrums[1]), $6s\,7p$ des Tl II-Spektrums[2]) und der Terme $4p\,5s$ des As II-Spektrums[3]). Der $^3P_1^0$-Term hat stets die größte Aufspaltung, der $^3P_2^0$-Term eine etwas kleinere und der $^1P_1^0$-Term die kleinste Aufspaltung. Bei Sb II läßt sich aus den vorliegenden Messungen nicht entscheiden, ob die Aufspaltung des $^1P_1^0$-Terms negativ ist. Die Feinstrukturen der ent-

[1]) R. Fisher und S. Goudsmit, Phys. Rev. (2) **37**, 1059, 1931.
[2]) J. C. Mc Lennan u. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 10, 1931; H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931.
[3]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 541, 1932.

sprechenden Kombinationen des Tl II-Spektrums sind von White[1]) diskutiert worden. Er hat mit Hilfe der Vektordiagramme für $L - S$- und $J - J$-Koppelung gezeigt, daß man aus den genannten Aufspaltungen auf eine Koppelung schließen muß, die sich mehr dem $J - J$-Typus nähert. Den gleichen Schluß kann man auch aus der Grobstruktur ziehen (siehe auch Löwenthal, l. c.). Aus Tabelle 5 geht hervor, daß die Aufspaltungsfaktoren für beide Isotope den gleichen Gang zeigen. Ebenso sind die Aufspaltungsfaktoren der Terme $5p\,6p$ kleiner als $5p\,6s\,^3P_1^0$ in Übereinstimmung mit der stärkeren Koppelung zwischen Kern und $6s$-Elektron. Ähnlich verhält sich das Bi II- und auch das As II-Spektrum. Feinstrukturen von Termen sp^3 in anderen Spektren sind bisher nur für Bi II bekannt. Ferner ist die Aufspaltung des Terms $6s\,6p^2\,^2D_{5/2}$ des Pb II-Spektrums nach Kopfermann[2]), sowie nach Schüler und Jones[3]) bekannt und ist hier ebenso wie bei $5s\,5p^3\,^3D_1^0$ des Sb II und bei $6s\,6p^3\,^3D_2^0$ des Bi II die größte unter allen Aufspaltungen des Pb II-Spektrums.

Antimon hat zwei Isotope, der Maximalwert, der bisher bei Elementen ungerader Ordnungszahl beobachtet worden ist. Der Kern Sb_{121} enthält außer 51 positiven Ladungen 70 neutralisierte positive Ladungen. Wenn wir annehmen, daß der Kern aus Protonen und Neutronen gebildet ist, besitzt Sb_{121} 51 Protonen und 70 Neutronen, von denen 5 Protonen oder Neutronen die Spinvektoren in der gleichen Richtung haben, während die der übrigen gleichmäßig verteilt sind.

Der Sb_{122}-Kern entsteht durch Hinzufügung von zwei Neutronen zu dem Sb_{121}-Kern. Damit Sb_{123} das beobachtete Kernmoment $^7/_2$ erhält, müssen die Spinvektoren dieser beiden Neutronen sich mit den fünf Spinvektoren des Sb_{121} in gleichem Sinne zusammensetzen. Bei den bisher bekannten Fällen hat die Hinzufügung von zwei weiteren Neutronen zu einem Kern so voneinander abweichende Resultate bezüglich der Spinvektoren, der Aufspaltungen der Terme usw. ergeben, daß man daraus keine Gesetzmäßigkeit ableiten kann.

Ein Vergleich der Feinstruktur des Isotops Sb_{121} mit der Feinstruktur des entsprechenden Isobars Sn_{121} läßt sich nicht durchführen, da nach Murakawa (l. c.) die Sn-Linien scharf erscheinen und außerdem das Isotop Sn_{121} nur in sehr geringer Menge in Zinn vorhanden ist. Ein solcher Vergleich der Feinstrukturen isobarer Elemente würde für den Fall, daß

---

[1]) H. E. White, Proc. Nat. Acad. Sc. **16**, 68, 1930.
[2]) W. Kopfermann, ZS. f. Phys. **75**, 363, 1932.
[3]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **75**, 563, 1932.

die Kernmomente von Null verschieden sind, sicherlich interessante Resultate über den Beitrag der verschiedenen Bausteine des Kerns zum Kernmoment geben. Leider sind bisher bei derartigen Paaren, z. B. Cu_{65}, Zn_{65}, Ga_{71}, Ge_{71} usw. die Kernmomente nur für den einen Partner bekannt.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Forschungslaboratorium des Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Prof. Paschen ausgeführt. Der Verfasser ist Herrn Prof. Paschen für das rege Interesse an dieser Untersuchung und für die Überlassung der reichen Mittel seines Laboratoriums zu größtem Dank verpflichtet. Ebenso dankt der Verfasser Herrn Dr. Ritschl und Herrn Dr. Frerichs für freundliche Hilfe.

Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, September 1932.

Hyperfeinstrukturen im Antimon-Bogenspektrum, Sb I.

Von **J. S. Badami,** zurzeit in Berlin-Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. September 1932.)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit des Verfassers[1]) über die Hyperfeinstruktur in Funkenlinien von Antimon, Sb II, wurde die Feinstruktur einiger ultravioletter Bogenlinien dieses Elementes mit Fabry-Perot-Etalons und mit einem reflektierenden Stufengitter untersucht. Die Struktur der Linie 3723 konnte befriedigend erklärt werden, aus solchen anderer Linien ließen sich die Intervallfaktoren der beteiligten Terme für Sb schätzungsweise angeben. Die vorliegenden Angaben früherer Autoren über die Feinstruktur der Antimonlinien wurden diskutiert. Zum Schluß wurden die Termaufspaltungen mit den entsprechenden in Bi I verglichen.

Die Hyperfeinstruktur der Linien des ersten Funkenspektrums von Antimon sind von dem Verfasser in einer früheren Arbeit behandelt worden. In der vorliegenden Mitteilung wird die Hyperfeinstruktur einiger ultravioletter Bogenlinien mitgeteilt. Lichtquelle zur Erzeugung des Spektrums war die gleiche wie in der vorigen Arbeit. Da das Auflösungsvermögen gewöhnlich versilberter Etalons unterhalb 4000 Å stark abfällt, wurden Etalonplatten benutzt, die mit Hochheimscher Legierung versilbert waren. Es wurde mit Plattenabständen von 2 bis 7,5 mm in Verbindung mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen E 315301 gearbeitet. Außerdem wurde ein Hilgersches reflektierendes Stufengitter von 35 Platten, Stufendicke 7,2€8135 mm in Verbindung mit einem Hilgerschen Quarz-Littrow-Spektrographen E 82301 benutzt. Da die Einzelheiten der Gitteraufstellung schon in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Dr. R. Ritschl[2]) beschrieben worden sind, wird hier nicht näher darauf eingegangen.

Die gemessenen Feinstrukturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Spalte 1 sind die Wellenlängen der Linien und ihre Feinstrukturen in Wellenzahlen in Spalte 2 angegeben. Die Bezeichnungsweise ist dieselbe wie in der Arbeit über Sb II. Für die Intensitäten sind nur die Etalonaufnahmen berücksichtigt. Bei den Linien λ 2671, 2528 und 2445 konnten die Strukturen nicht aufgelöst werden, daher wurde nur die Totalbreite gegeben, die nur den intensiveren Teil der Struktur angibt. Bei der Linie 2770 wurde außer den drei gut aufgelösten Komponenten die Totalbreite, die auf weitere schwache Komponenten zurückzuführen ist, angegeben. Sie erstreckt sich als Untergrund zu beiden Seiten der starken Komponenten.

---

[1]) J. S. Badami, ZS. f. Phys. **79**, 206, 1932.
[2]) R. Ritschl, Ebenda **79**, 1, 1932.

Tabelle 1.
Gemessene Struktur der Sb I-*Linien.*

λ	Gemessene Struktur in cm^{-1}					
4034	− 0,11 (−)	0,000 (10)	0,127 (2)			
3723	0,000 (9)	0,098 (8)	0,250 (10)	0,470 (3)	0,615 (8)	0,724 (9)
3637	− 0,23 (1)	− 0,16 (1)	0,000 (10)	0,111 (5)	0,21 (0)	
3504	0,000 (6)	0,115 (2)	0,246 (5 *d*) [1]			
3383	0,000 (10)	0,350 (7 *d*)				
3267	0,00 (6)	0,17 (7)	0,43 (5)	0,52 (5)	0,65 (2)	
3233	0,00 [2] (8)	0,173 (10)	0,293 (3)			
3030	− 0,32 (1)	− 0,176 (4)	0,000 (5)	0,149 (4)	0,309 (3 *d*)	
2878	0,00 (3)	0,28 (3)				
2770	0,00 (4 *d*)	0,188 (4)	0,325 (2)	(Totalbreite = 0,63)		
2671	0,20	(Breite)				
2528	0,57	(Totalbreite)				
2510	0,000 (6)	− 0,230 (5)	− 0,48 (4 *d*)	− 0,66 (−)		
2445	0,40	(Totalbreite)				

Die Struktur des Bogenspektrums ist in den Grundzügen bekannt. Tabelle 2 gibt das Schema der Einordnung einschließlich der in Tabelle 1 enthaltenen Linien. Die Wellenlängen und Termwerte sind einer Arbeit von Ruark[3]) u. a. entnommen, die Deutung ist von Mc Lennan und Mc Lay[4]) gegeben.

λ 3723 ist die einzige der in Tabelle 1 gegebenen Linien, deren Struktur befriedigend gedeutet werden konnte. Sie stellt einen Übergang von $j = {}^1/_2$

[1]) d = diffus.

[2]) Diese Komponente ist sehr breit, etwa 0,14 cm^{-1}. Der Mittelpunkt ist als 0,00 gegeben.

[3]) A. Ruark, F. Mohler, P. Foote u. R. L. Chenault, Scient. Pap. Bur. Standards **19**, 463, 1924.

[4]) J. C. Mc Lennan u. A. B. Mc Lay, Roy. Soc. Canada **21**, 63, 1927.

Tabelle 2.
Termschema des Sb I-*Spektrums.*

$5p^3$ / $5p^2\,6s$	$^4S^0_{3/2}$ 70 853	$^2D^0_{3/2}$ 62 342	$^2D^0_{5/2}$ 61 000	$^2P^0_{1/2}$ 54 459	$^2P^0_{3/2}$ 52 390
$^4P_{1/2}$ 27 605	43 248,7 2 311,50 (6 *R*)	34 737,2 2 877,92 (5 *R*)		26 854,0 3 7 2,79 (3)	24 785,0 4 033,56 (3)
$^4P_{3/2}$ 24 909	45 944,0 2 175,88 (5 *R*)	37 432,8 2 670,66 (5 *R*)	36 091,2 2 769,94 (5 *R*)	29 549,8 3 383,15 (3)	27 481,1 3 637,83 (3)
$^4P_{5/2}$ 22 522	48 331,6 2 068,38 (2 *R*)	39 820,0 2 510,54 (3)	38 478,4 2 598,08 (6 *R*)		
$^2P_{1/2}$ 23 863	46 989,6 2 127,46 (3)	38 478,4 2 598,08 (6 *R*)		30 595,6 3 267,50 (4 *R*)	28 527,0 3 504,45 (2)
$^2P_{3/2}$ 21 463	49 394,7 2 023,86 (4)	40 878,6 2 445,53 (5 *R*)	39 536,6 2 528,54 (6 *R*)	32 995,7 3 029,82 (4 *R*)	30 926,5 3 232,54 (4 *R*)

auf $j = {}^1/_2$ dar, daher muß sie für jeden Wert des Kernspins, der größer ist als $^1/_2$, vier Komponenten in jedem Isotop geben. Die beobachteten sechs Komponenten wurden gedeutet unter derselben Annahme wie bei Sb II, daß Sb_{121} ein Kernmoment von $^5/_2$, Sb_{123} ein solches von $^7/_2$ besitzt, so, daß die Komponenten 0,000, 0,250, 0,470, 0,724 zu Sb_{121}, die Komponenten 0,098, 0,250, 0,470, 0,615 zu Sb_{123} gehören. Die Komponenten 0,250 und 0,470 sind beiden Isotopen gemeinsam. Wir erhalten so für den tieferen Term $5p^3\,{}^2P^0_{1/2}$ die Intervallfaktoren **158** und **91** für Sb_{121} bzw. Sb_{123}; für den oberen Term erhalten wir die Faktoren **83** und **38**. Die Struktur der Linie 3723, wie sie sich aus diesen Faktoren berechnet, zusammen mit den theoretischen Intensitäten ist in Tabelle 3 gegeben, die zu jedem Isotop gehörenden Komponenten sind einzeln aufgeführt. Die Berechnung der Intensitäten erfolgte in derselben Weise wie in der vorhergehenden Arbeit. Von Interesse ist die Beobachtung, daß die aus der Lage der Komponenten und den Intensitäten berechneten Schwerpunkte für beide Isotope gemeinsam sind, wie in Tabelle 3 gezeigt ist. Also besteht keine Isotopenverschiebung, wie es auch in den Linien 5895 usw. des Funkenspektrums der Fall war.

Tabelle 3.
Berechnete Struktur der Linie 3723.

Isotop	Berechnete Struktur in 10^{-3} cm^{-1}				Schwerpunkt
Sb 121	0 (70)	249 (56)	475 (20)	724 (70)	343
Sb 123	98 (57)	250 (40)	463 (19)	615 (57)	343

Fig. 1 zeigt einen Vergleich der beobachteten und der berechneten Struktur der Linie 3723; in der berechneten ist der Schwerpunkt eingezeichnet. In Fig. 2 ist eine Fabry-Perot-Aufnahme bei 5 mm Plattenabstand reproduziert.

Die Strukturen der übrigen Linien sind nicht so gut aufgelöst. Trotzdem konnten aus diesen Strukturen unter Benutzung der graphischen Methoden von Fisher und Goudsmit[1]), indem die bekannten Intervallfaktoren der Terme $^2P^0_{1/2}$ und $^4P_{1/2}$ zugrunde gelegt wurden, die Aufspaltungsfaktoren

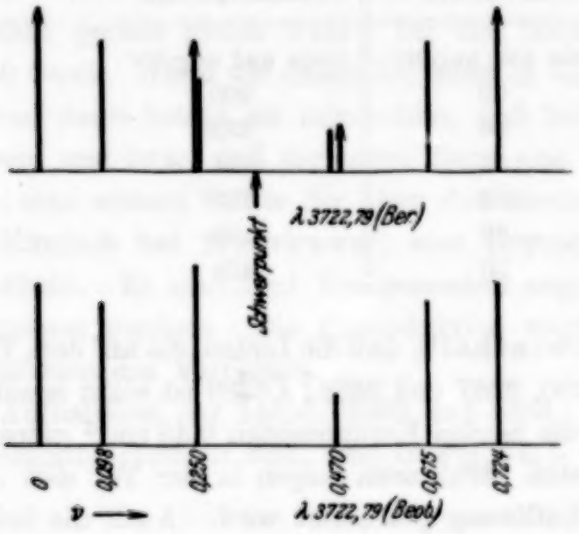


Fig. 1.

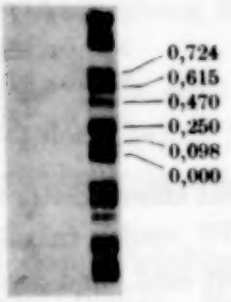


Fig. 2. λ 3723 mit 5 mm Etalonabstand.

der beteiligten Terme für das Isotop Sb_{121} ungefähr abgeschätzt werden. Diese zusammen mit den daraus abgeleiteten Totalaufspaltungen sind in Tabelle 4 gegeben. Es wird angenommen, daß die Aufspaltungen bei Sb_{123} enger sind als bei Sb_{121}, doch wurden keine Zahlenwerte angegeben. Der Grundterm $^4S^0_{3/2}$ konnte in Tabelle 4 nicht angegeben werden, da die Linien, in denen er enthalten ist, nicht genügend aufgelöst sind. Für die Abschätzung der Aufspaltung des Termes $^4P_{5/2}$ stand nur die Linie λ 2511 zur Verfügung; λ 2068 liegt zu weit im Ultraviolett, während die Struktur von λ 2598 zu kompliziert ist, da hier zwei Übergänge zusammenfallen. Besonders sei auf den negativen Wert des Faktors des $5\,p^2\,6\,s\,^2P_{1/2}$-Terms hingewiesen. Die Linie λ 3267, die diesen Term enthält, ist eine Kombination zwischen zwei Termen mit $J = {}^1/_2$ ebenso wie λ 3723. Beide Linien haben den tieferen Term $5\,p^3\,^2P^0_{1/2}$ gemeinsam, dessen Intervallfaktoren bekannt sind. Bei 3267 sind die kurzwelligeren Komponenten schwächer als die langwelligeren, eine Tatsache, die sich nur durch Annahme eines negativen Faktors im

[1]) R. Fisher u. S. Goudsmit, Phys. Rev. **37**, 1057, 1931.

oberen Term erklären läßt. Ein Wert von — 60 für den Intervallfaktor in Sb_{121} gibt eine qualitativ richtige Deutung für die Struktur und ist auch in Einklang mit der Struktur der Linie λ 3504, die ebenfalls von diesem oberen Term ausgeht. Der Faktor für $^2D^0_{3/2}$ ist klein, und aus der Struktur der Linie λ 2878 kann man schließen, daß er negativ sein sollte.

Tabelle 4.

Abgeschätze Intervallfaktoren und Termaufspaltungen in Sb_{121}.

Term	Intervallfaktor	Termaufspaltung
$5p^3\ ^2D^0_{3/2}$	klein und negativ	klein und negativ
$5p^3\ ^2D^0_{5/2}$	60	900
$5p^3\ ^2P^0_{3/2}$	28	252
$5p^2\,6s\ ^4P_{3/2}$	25	225
$5p^2\,6s\ ^4P_{5/2}$	50	750
$5p^2\,6s\ ^2P_{1/2}$	— 60	— 180
$5p^2\,6s\ ^2P_{3/2}$	50	450

Mit einem Gitter fand Löwenthal[1]), daß die Linien, die auf dem Term $5p^3\ ^2P^0_{1/2}$ enden (nämlich λ 3030, 3267 und 3383; λ 3383 ist nicht erwähnt) doppelt sind, und zwar sind die beiden Komponenten 0,45 cm^{-1} getrennt. Die vom Verfasser beobachteten Strukturen zeigen in der Tat dies Aussehen, wenn mit geringerer Auflösung gearbeitet wird. Auch die beiden Linien λ 2574,09 und 2692,27, die nach Ruark und Mitarbeitern zu demselben $5p^3\ ^2P^0_{1/2}$-Term gehen, zeigen zwei breite Komponenten, mit einer Aufspaltung von 0,39 cm^{-1}, und die entsprechenden Linien mit $5p^3\ ^2P^0_{3/2}$ als tieferem Term sind nicht aufgelöst, da die oberen Terme kleine Faktoren besitzen. Es sei erwähnt, daß viele andere Linien, die nach Ruark und Mitarbeitern auf diesem $^2P^0_{1/2}$-Term enden, doppelte Struktur zeigen, während die entsprechenden Linien, die zum $^2P^0_{3/2}$-Term gehen, nicht aufgelöst sind. Löwenthal hat versucht, den Wert des Kernmomentes zu bestimmen, indem er auf die Linie 3267 die Formel

$$\delta = \Delta\nu \frac{I}{I + {}^1/_2}$$

angewandt hat, worin δ die Totalbreite jeder Zeemankomponente und $\Delta\nu$ die Breite der Linie ohne Feld, d. h. die Totalbreite der Feinstruktur bedeutet. Diese Formel würde gelten, wenn nur einer der beteiligten Terme aufgespalten wäre. Für das Isotop Sb_{123} wird vermutlich δ und $\Delta\nu$ kleiner sein als für Sb_{121} und innerhalb der Totalbreite von Sb_{121} liegen; daher

[1]) H. Löwenthal, ZS. f. Phys. **57**, 822, 1929.

werden wir nur die letztere hier in Betracht ziehen. Nehmen wir den Fall, daß beide Terme der Linie 3267 eine Aufspaltung zeigen, so würde die Formel lauten: $\delta = I(A_1 - A_2)$ für die Parallelkomponenten und $\delta = I(A_1 + A_2)$ für die senkrechten. (A_1 und A_2 sind die Intervallfaktoren des unteren und oberen Terms.) Für $A_2 = 0$ haben wir $\delta = I \cdot A_1$, d. h. $\delta = I \cdot \frac{\Delta\nu}{I + {}^1/_2}$ wie oben. Die Messungen Löwenthals geben für die Parallelkomponenten eine Breite $(0{,}258 - 0{,}065) = 0{,}193$ und für die senkrechten Komponenten $(0{,}912 - 0{,}784) = 0{,}128$ in Lorenzeinheiten. Eine Lorenzeinheit ist hier ungefähr gerade gleich $2\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei der benutzten Feldstärke von etwa 43000 Gauß. Wenn wir dieser Differenz in der Breite eine Bedeutung beimessen, dann besagt sie mindestens, daß beide Terme aufgespalten sein müssen, und zwar, daß der obere Term eine negative Aufspaltung haben muß; eine weitere Stütze der oben diskutierten Auffassung.

Kürzlich hat Murakawa[1]) eine Reproduktion der Linie 4033 veröffentlicht. Es sind fünf Komponenten angezeichnet, doch hat er keine Messungen gegeben. Die Reproduktion zeigt Übereinstimmung mit den Aufnahmen des Verfassers.

Aufnahmen der Linien 4033 und 3383, die mit dem reflektierenden Stufengitter gemacht sind, sind in Fig. 3a, b und 4 reproduziert. Fig. 3b

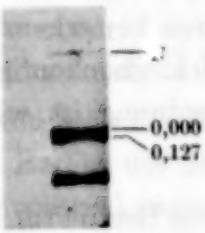


Fig. 3a.
λ 4033 mit Stufengitter.

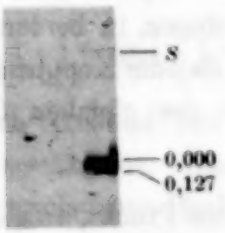


Fig. 3b.
λ 4033 mit Stufengitter in Einordnungsstellung.

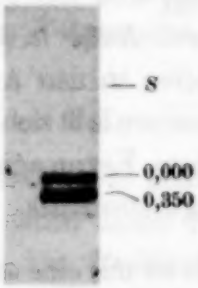


Fig. 4.
λ 3383 mit Stufengitter.

zeigt die Linie 4033 in Einordnungsstellung. Die scharfe, mit S bezeichnete Linie ganz oben auf dem Bild ist ein direktes Bild des Spaltes, das von einem an dem Stufengitter befestigten kleinen Spiegel herrührt. Es hat den Zweck, zur Bestimmung der absoluten Wellenlängen als Referenzlinie zu dienen. Es erfüllt außerdem noch den wichtigen Zweck, daß von allen zu einer

[1]) K. Murakawa, Scient. Pap. Inst. Phys. u. Chem. Res. Tokyo **18**, 304, 1932.

bestimmten Ordnung gehörigen Beugungsstreifen der diesem Bild am nächsten liegende der größten Wellenlänge entspricht.

Die Grobstruktur des Spektrums Bi I[1]) ist im wesentlichen der von Sb I ähnlich. Obwohl die hier gegebenen Termaufspaltungen für Sb_{121} fast sämtlich nur auf Schätzung beruhen, ist es doch interessant, sie mit den Aufspaltungen der entsprechenden Terme von Bi I[2]) zu vergleichen. Dies ist in Tabelle 5 durchgeführt. Die Termaufspaltungen 474 und 249

Tabelle 5.

Vergleich zwischen Termaufspaltungen des Bi I- *und* Sb I-*Spektrums.*

Term[3])	Totalaufspaltung in 10^{-3} cm^{-1}	
	Bi	Sb_{121}
$p^3\ ^2D^0_{3/2}$	— 606	klein und negativ
$p^3\ ^2D^0_{5/2}$	2030	900
$p^3\ ^2P^0_{1/2}$	1875	**474**
$p^2s\ ^4P_{1/2}$	830	**249**
$p^2s\ ^4P_{3/2}$	— 10	225
$p^2s\ ^4P_{5/2}$	3166	750
$p^2s\ ^2P_{1/2}$	— 708	— 180
$p^2s\ ^2P_{3/2}$	1415	450

in Sb_{121} sind fett gedruckt, um anzudeuten, daß *sie* nicht auf Schätzung beruhen. Außer in der Totalaufspaltung des Terms $p^2s\ ^4P_{3/2}$ ist ein ähnliches Verhalten in den Aufspaltungen in beiden Spektren bemerkenswert. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Kopplung der Elektronenkonfiguration p^3 mit dem Kernmagnet von der gleichen Größenordnung ist wie die der Konfiguration p^2s.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Paschen für das anregende Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Laboratorium des Präsidenten, September 1932.

---

[1]) G. Toshniwal, Phil. Mag. **4**, 774, 1927.

[2]) P. Zeeman, E. Back u. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **66**, 1, 1930.

[3]) Die p^2s und p^2d-Niveaus sind vermischt. Die hier gegebene Anordnung der Terme p^2s, $^4P_{3/2}$ und $^2P_{3/2}$ für Bi I nach Toshniwal ist nicht in Einklang mit der von Mc Lennan und Mc Lay (l. c.).

Bemerkung über das Raumladungsfeld des gaskonzentrierten Elektronenstrahls.

Von **K. Engel** in Magdeburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1932.)

Aus den Abständen der in langsamen Elektronenstrahlen auftretenden Knoten wird die Größe der positiven Raumladung im Innern des Strahles zahlenmäßig abgeschätzt.

Kürzlich haben die Herren v. Borries und Ruska[1]) darauf hingewiesen, daß im gaskonzentrierten Elektronenstrahl die positive Raumladung konstant sein müsse, da nur bei einem linear von der Strahlachse anwachsenden elektrischen Feld die sinusförmige Gestalt des Knotenstrahles zu erzielen sei. Während meiner Tätigkeit im AEG-Forschungs-Institut habe ich mich mit derselben Frage im Anschluß an die Versuche von Ende[2]), der eine angenähert konstante rücktreibende Kraft zum Verstehen seiner Versuche genügend fand, und im Anschluß an die Bemerkung von Hertz[3]), doch besser eine abstandsproportionale Kraft anzusetzen, und die Untersuchungen von Tonks und Langmuir[4]), die Elektronenschwingungen in konstanter positiver Raumladung diskutiert haben, ebenfalls beschäftigt.

Die Raumladung ϱ, von der wir angenäherte Konstanz längs der Strahlachse voraussetzen wollen, wird sich durch eine Potenzreihe

$$\varrho = \varrho_0 + \varrho_1\left(\frac{r}{r_0}\right) + \varrho_2\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + \cdots \tag{1}$$

approximieren lassen, wobei r den Abstand von der Strahlachse bedeutet und r_0 den Radius des Strahlquerschnittes. Das erste Glied dieser Reihe trägt der Aussage konstanter Raumladung Rechnung. Das Problem des gaskonzentrierten Strahles ist erstens, die Raumladungsverteilung innerhalb und außerhalb des Strahles aus den physikalischen Grundvorgängen (Stoßprozesse, Ionisierung, Wanderungsgeschwindigkeit usw.) abzuleiten, und zweitens, die Größe der Raumladung aus Versuchen größenordnungsmäßig zu bestimmen.

Hier seien nur einige Versuche zu der zweiten Frage mitgeteilt, die mir im Zusammenhang mit der heute im allgemeinen üblichen Annäherung des wahren Feldverlaufs durch eine abstandsproportionale Kraft Interesse

[1]) B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **76**, 649, 1932.
[2]) W. Ende, Phys. ZS. **32**, 942, 1931.
[3]) G. Hertz, Diskussionsbemerkung zu 2 (ungedruckt).
[4]) L. Tonks u. I. Langmuir, Phys. Rev. **33**, 195, 1929.

zu haben scheinen. Die Experimente zeigen, daß, wenn man diese Annäherung oder, was dasselbe besagt, Konstanz der Raumladung im Strahlquerschnitt als genügend erfüllt voraussetzt, sich aus zwei verschiedenen Beobachtungsgruppen Zahlenwerte für die Raumladung ergeben, die zufriedenstellend übereinstimmen.

1. Bei Vernachlässigung aller Glieder höherer als erster Ordnung in (1), wie es unserer Annahme entspricht, führt die Integration der Gleichung

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr}\left(r \frac{dV}{dr}\right) = -4\pi\varrho, \tag{2}$$

auf eine Schwingungsgleichung für die Elektronen

$$m\ddot{r} + 2\pi e \varrho_0 r = 0. \tag{3}$$

Darin bedeuten e und m die Ladung bzw. die Masse des betrachteten Elektrons und r seinen Abstand von der Achse des Elektronenstrahles. Gleichung (3) liefert für die „Schwingungszeit T" der Elektronen

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{1}{2\left(\frac{e}{m}\right)\pi \varrho_0}}. \tag{4}$$

Unserer Vorstellung gemäß führt das Elektron der Geschwindigkeit v zwischen zwei Knoten mit dem Abstand l gerade eine halbe Schwingung in der Zeit $T/2$ aus.

Mit $l = v\frac{T}{2}$ wird bei Einführung der Voltgeschwindigkeit

$$l = \pi \sqrt{\frac{V}{\pi \cdot 300 \cdot \varrho_0}}, \tag{5}$$

wo V in Volt und ϱ_0 in elektrostatischen Einheiten zu messen ist.

Normalerweise beträgt bei den üblichen Daten einer technischen Elektronenstrahlröhre[1]) bei Voltgeschwindigkeiten $V = 300$ bis 600 Volt, der Knotenabstand $l = 8$ bis 10 cm. Mit diesen Werten ergibt sich nach Gleichung (5) für ϱ_0 größenordnungsmäßig $10^{-2} < \varrho_0 < 10^{-1}$ elst. Einh.; also etwa $5 \cdot 10^{-2}$ elst. Einh.

2. Im gewissen Sinne lassen auch die folgenden Betrachtungen und Messungen, die gemeinsam mit Herrn Dr.-Ing. J. Dantscher angestellt wurden, eine zahlenmäßige Abschätzung der Raumladung zu.

Es wurde ein Elektronenstrahl zwischen den Platten eines Plattenkondensators, an dem eine Potentialdifferenz U lag, hindurchgeschickt.

[1]) Vgl. G. Dobke, ZS. f. techn. Phys. **13**, 432, 1932.

Die positive Raumladung wird durch dieses angelegte Feld an die negative Platte geführt. Der entstehende Strom zeigt bei einer gewissen Spannung U_0 merkliche Sättigung, die dann eintritt, wenn die angelegte Spannung genügt, praktisch die ganze Raumladung aus dem Strahlabschnitt abzusaugen. An einer normalen Röhre[1]) wurden die in Fig. 1 dargestellten Kurven für verschiedene Strahlströme erhalten. Daß in dem Kurvenverlauf der Sättigungscharakter nicht vollständig ausgeprägt ist, wird daran liegen, daß beim Anlegen der immer höher werdenden Spannungen U mehr und mehr Gebiete des Strahles erfaßt werden, die außerhalb der Platten liegen.

Die Sättigungsspannung, die man sich etwa bei den Kreuzen der Fig. 1 erreicht denken kann, läßt sich folgendermaßen mit der Raumladung in Beziehung bringen: das Potential V, das von der Raumladung

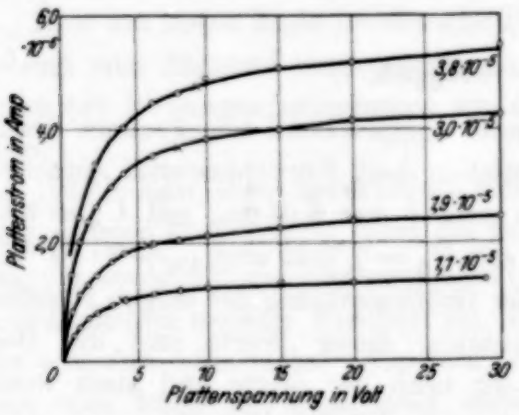


Fig. 1. Die Zahlen an den Kurven bedeuten die jeweilige Strahlstromstärke in Ampere.

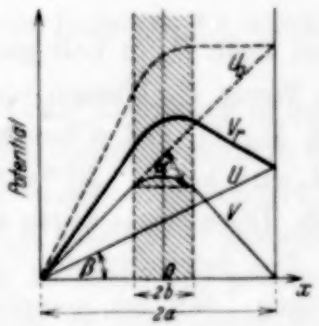


Fig. 2.

herrührt, setzt sich mit dem an die Platten angelegten Potential zu einem resultierenden Potential V_r zusammen[2]). Ersetzen wir die zylindrische Raumladung bei dieser abschätzenden Betrachtungsweise durch eine Raumladungsschicht der Breite $2\,b$, was natürlich nur eine sehr rohe Annäherung darstellt, und zählen wir die x-Koordinate von der Mitte der Schicht (vgl. Fig. 2), so wird das Potential V innerhalb der Schicht

$$V_i = -4\pi\varrho_0\frac{x^2}{2} + C_1 \quad (\text{für } |x| \leqq b)$$

---

[1]) Zu den Messungen wurde nicht die von Dobke (a. a. O.) beschriebene Röhre benutzt, sondern die zu meiner Arbeitszeit (1931) verwandte Type, deren Kathodenaufbau in der Dobkeschen Arbeit Fig. 2c zeigt.

[2]) Strenggenommen ist die einfache Addition dieser beiden Potentiale nicht richtig; denn durch das Anlegen von U ändert sich die Raumladungsverteilung und damit auch gleichzeitig V.

und außerhalb der Schicht

$$V_a = 4\pi\varrho_0 b\,|x| + C_2,$$

wo C_1 und C_2 noch passend festgelegt werden können; C_2 beispielsweise so, daß für $|x| = a$ ($2a$ sei der Plattenabstand) V gerade gleich 0 wird. C_1 ist dadurch bestimmt, daß $V_i = V_a$ sein muß an der Stelle $|x| = b$. Der Verlauf von V wird in Fig. 2 angedeutet. Die Bedingung für das Auftreten der Sättigung ist dann die, daß V_r für alle Stellen $|x| < a$ gleich oder kleiner $V_{r(x=a)}$ wird. Das Gleichheitszeichen gibt den Beginn der Sättigung an. Dies läßt sich (in der Fig. 1 ist dieser Fall punktiert angedeutet) dahin formulieren, daß $\alpha = \beta$ wird, wobei

$$\frac{dV}{dx} = \operatorname{tg}\alpha = 4\pi\varrho_0 b, \quad \operatorname{tg}\beta = \frac{U}{2a}$$

dieser Bedingung genügt

$$U_0 = 8\pi\varrho_0 ab. \tag{6}$$

Wird darin U_0 in Volt gemessen, muß entsprechend umgerechnet werden. Die Werte U_0 können wir einigermaßen dem Kurvenmaterial entnehmen (vgl. Fig. 1), und a betrug 0,2 cm und b war 0,05 cm; mit $U_0 = 5$ Volt z. B. wird $\varrho_0 \sim 7 \cdot 10^{-2}$ elst. Einh., mit $U_0 = 7$ Volt wird $\varrho_0 \sim 9 \cdot 10^{-2}$ elst. Einh. Diese Werte liegen aber in der Größenordnung des obigen Resultats.

Die befriedigende Übereinstimmung dieser Werte und die Beobachtung, daß bei manchen Strahlen noch der dritte und auch weitere Knoten gut zu erkennen sind, läßt darauf schließen, daß die angenommene Konstanz der Raumladung als recht gute erste Näherung angesehen werden kann. Es ist wünschenswert, die angenäherte Konstanz der Raumladung physikalisch abzuleiten und die Betrachtungen auf kompliziertere Raumladungsfelder, wie sie formal durch die angegebene Reihe (1) gegeben sind, zu erweitern.

Treptow/Rega, im September 1932.

Ein eigenartiger Schwingungszustand einer Blattfeder.

Von **Johannes Jaumann** in Breslau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1932.)

Eine einseitig eingespannte Blattfeder kann durch einen Stoß in Richtung der Blattebene in einen Schwingungszustand versetzt werden, bei welchem dieselbe, abgesehen von kleinen, schnellen Schwingungen in der Blattebene, eine *gekrümmte stabile Ruhelage* annimmt. Dieser für den Augenschein vorhandene Widerspruch gegen die Erhaltung des Impulses wird durch eine Verallgemeinerung der Prandtlschen Theorie der Kippung gelöst. An einem starren Modell, einem Kegelpendel mit stabilisierter Ruhelage, welches einfachere, aber qualitativ gleichartige statische Verhältnisse zeigt, wird die Dynamik dieses Schwingungszustandes diskutiert.

Eine am freien Ende beschwerte Blattfeder sei in vertikaler Richtung stehend oder hängend eingespannt, so daß sie in Richtung der Blattnormalen (x) Biegungsschwingungen um eine stabile Ruhelage (0) ausführen kann.

Erteilt man ihrem beschwerten Ende jedoch eine Ablenkung in irgendeiner *anderen* Richtung, so führt die Feder schnelle Schwingungen in Richtung (y), senkrecht zur Blattnormalen (x) aus, *kann aber dabei* den Ort ihrer ursprünglichen *stabilen Ruhelage* (0), d. h. $x = 0$, *nicht mehr durchqueren oder erreichen*. Sie *verharrt* vielmehr in einer in Richtung (x) *gekrümmten Lage* oder führt um diese *neue stabile Ruhelage* Schwingungen in der Richtung (x) aus. Je kleiner die Amplitude der y-Schwingung ist, desto größer ist ihre Frequenz und desto näher liegt die neue stabile Lage an der ursprünglichen gestreckten Lage (0). Die Schwingungen in der x-Richtung sind bei größeren Amplituden stark unsymmetrisch, indem die zur *neuen* Ruhelage zurücktreibende Richtkraft bei Annäherung an die alte (0) rapid wächst, beinahe so, als ob die Feder durch einen Anschlag von dort *weggestoßen* würde. Gleichzeitig steigt die Frequenz und fällt die Amplitude der y-Schwingung bei Annäherung an die Lage (0). Für das qualitative Verhalten ist es gleichgültig, ob die Schwerkraft die Stabilität der gestreckten Lage (0) vermehrt oder vermindert, d. h. ob die Feder hängt oder steht.

Erschüttert man die Einspannstelle der Feder periodisch in Richtung (y) mit der Frequenz ν, so beginnt sich bei einer *bestimmten Amplitude* der erzwingenden Schwingung die Feder in *Richtung* (x) *wachsend zu krümmen*. Gleichzeitig erregt sich die erzwungene y-Schwingung immer mehr, bis Resonanz eintritt. Dies ist bei hohen Frequenzen ν schon bei kleinen Ab-

lenkungen (x) der Feder, bei tiefen v erst bei großen Durchbiegungen (x) der Fall. Bei diesen Versuchen ist es zweckmäßig, die Schwingung in *Richtung* (x) etwa durch ein Flüssigkeitsbad zu dämpfen, in welches die schwingende Masse der Feder in Form einer in der Blattebene (y) gelegenen Scheibe hineinhängt.

Die Stabilisierung einer *gekrümmten Lage* durch die Schwingungen in der Querrichtung erscheint dadurch auffällig, daß sie, wenigstens dem Augenschein nach, der Erhaltung des Impulses zu widersprechen scheint.

Aufgabe der folgenden Untersuchung ist es zu zeigen, daß der während der Dauer einer Querschwingung [in der Richtung (y)] der Masse in der x-Richtung erteilte Impuls tatsächlich Null ist. D. h. daß die Feder, trotzdem sie in der *x-Richtung dauernd gekrümmt bleibt*, die Masse je nach ihrer seitlichen Ablenkung (y) abwechselnd zu der gestreckten Ruhelage (0) zurückzieht *und von derselben fortstößt*.

Die allgemeine Ermittlung der Ablenkung unter der Wirkung einer in beliebiger Richtung am Federende angreifenden Kraft (X, Y, Z) enthält als Spezialfall die Kipperscheinungen, die L. Prandtl[1]) zuerst behandelt hat. Wenn auf die Feder *nur* eine Kraft Y *in der Blattebene* wirkt, so übt diese besonders auf die der Einspannstelle nahen Teile der Feder ein Torsionsmoment aus, wenn die Feder eine Ausbiegung in Richtung (x), der Blattnormalen, besaß. Hierdurch wird letztere teilweise in die Richtung (y) gedreht, so daß die Kraft Y nunmehr auch eine Durchbiegung in Richtung der neuen Blattnormalen bewirkt, welche sowohl zu einer Ablenkung in Richtung (y) wie zu einer Vergrößerung derselben in der Richtung (x) führt. Da letzteres wiederum das Torsionsmoment von Y vergrößert, kann der Zustand instabil werden, wenn Y einen gewissen Betrag erreicht. Dann ist aber auch die völlig unabgelenkte Feder unter dieser Last labil; ein Vorgang, den Prandtl als *Kippung* bezeichnet hat. Wir können im wesentlichen seinen Betrachtungen folgen, die nur durch die Annahme einer Kraft in Richtung (x) erweitert und allgemeiner diskutiert werden müssen.

Die materielle Linie in der Feder, welche mit den Schwerpunkten sämtlicher senkrechten Querschnitte durch die undeformierte gerade Feder zusammenfällt, heiße Mittellinie. Im deformierten Zustand seien Schnitte senkrecht zu derselben kurz Querschnitte genannt.

Der Deformationszustand ist durch die Verdrehung je zweier um die Längeneinheit abstehender Querschnitte gegeneinander bestimmt, die man in zwei Komponenten zerlegt: Die Torsion mit der Drehungsachse in Rich-

[1]) L. Prandtl, Kipperscheinungen. Inaug.-Diss. München 1899.

tung der Tangente der Mittellinie und die Biegung mit der Drehungsachse in der Querschnittsebene. Letztere bestimmt die Krümmung der Mittellinie. Das statische Moment der äußeren Kraft, welche nur am Federende angreife, auf den betrachteten Punkt der Mittellinie, wird in gleicher Weise in Komponenten zerlegt, welche unabhängig voneinander ihre entsprechenden Deformationskomponenten bestimmen.

Im folgenden seien *dünne* Blattfedern betrachtet, für welche die Hauptträgheitsmomente des Querschnitts sehr verschieden sind. Die Achse des größeren bestimmt die Blattnormale. Im Falle des Rechtecksquerschnitts sei die Breite der Feder a viel größer als deren Dicke b. Dann ist die Komponente des Biegungsmoments in Richtung der Blattnormalen unwirksam, und der Krümmungsradius der Mittellinie fällt mit jener zusammen. Dann stimmt auch die Torsion der Mittellinie mit der Torsion der Querschnitte überein, so daß die Mittellinie verhältnismäßig einfach bestimmt ist. Im folgenden werden nur kleine Verbiegungen betrachtet, so daß die Ableitung $d\varphi/dz$ der ebenfalls klein angenommenen Verdrehung φ der Grundrißprojektion der Blattnormalen in der Fig. 1 mit der Torsion, die Krümmungen der Aufrißprojektionen mit deren zweiten Ableitungen verwechselt werden dürfen. Setzt man ferner $\cos\varphi = 1$ und $\sin\varphi = \varphi$, so bedeutet dies in der Bestimmungsgleichung für φ bloß die Vernachlässigung von φ^2 neben der Einheit. Bei der Berechnung der Ablenkung in Richtung (y) darf das in φ quadratische Glied jedoch nicht weggelassen werden, da hier φ neben X/Y nicht vernachlässigt werden kann, weil die in Richtung (y) auftretenden Kräfte viel größer als die in Richtung (x) sein können.

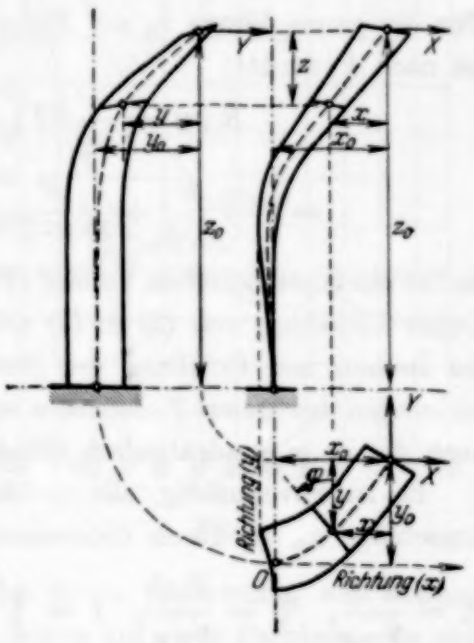


Fig. 1. Tordierte und gebogene Blattfeder.

Von der Schwerkraft werde abgesehen, und die Bewegung der Endmasse werde als eben betrachtet, so daß in Richtung (z) keine Kraft wirkt. Man erhält an Hand von Fig. 1:

Biegung:

$$(X\cos\varphi + Y\sin\varphi)\,z = \frac{\varepsilon}{\cos\varphi}\frac{d^2x}{dz^2} = \frac{\varepsilon}{\sin\varphi}\frac{d^2y}{dz^2}. \qquad (1)$$

Torsion:

$$Y\left(x - z\frac{dx}{dz}\right) - X\left(y - z\frac{dy}{dz}\right) = -\gamma\frac{d\varphi}{dz}, \tag{2}$$

wobei $\varepsilon = \frac{E a b^3}{12}$, $\gamma = \frac{G a b^3}{3}$, E, G die Elastizitätszahlen und a, b die Dimensionen des rechteckigen Federquerschnitts sind. Die genäherte Lösung für die Querschnittsverdrehung ist

$$\varphi(z) = \frac{XY}{Y^2 - X^2}\left(\frac{R(u)}{R(u_0)} - 1\right) \text{ mit } u = \frac{Y^2 - X^2}{\gamma\varepsilon} z^4. \tag{3}$$

Für die ganze Länge z_0 der Feder ist $u(z_0) = u_0$. Die Funktion $R(u)$ ist nach Prandtl:

$$R(u) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Pi\left(-\frac{1}{4}\right) u^{1/8} J_{-1/4}\left(\frac{\sqrt{u}}{2}\right)$$

$$= 1 - \frac{u}{3\cdot 4} + \frac{u^2}{3\cdot 4\cdot 7\cdot 8} - \frac{u^3}{3\cdot 4\cdot 7\cdot 8\cdot 11\cdot 12} + \cdots$$

sie hat einen periodischen Verlauf (Fig. 2) mit der ersten Wurzel für $u = 16{,}1$. Durch Einsetzen von (3) in (1) erhält man nach zweimaliger Integration der Reihen und Erfüllung der Randbedingungen Ausdrücke für die Ablenkungen des freien Federendes x_0, y_0, wobei für die Berechnung von y auch die in φ quadratischen Glieder benötigt werden.

Es ist zweckmäßig, alle Größen, die äußeren Kräfte X, Y und die Ausschläge x_0, y_0 durch dimensionslose Ausdrücke darzustellen:

$$\mathfrak{X} = \frac{X z_0^2}{\sqrt{\gamma\varepsilon}}, \quad \mathfrak{Y} = \frac{Y z_0^2}{\sqrt{\gamma\varepsilon}}, \quad \mathfrak{x} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\gamma}}\frac{x_0}{z_0}, \quad \mathfrak{y} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\gamma}}\frac{y_0}{z_0}, \quad u_0 = \mathfrak{Y}^2 - \mathfrak{X}^2.$$

Die Kräfte sind somit durch die dreifachen reduzierten Ausschläge $3\mathfrak{x}$ gemessen, die sie an der Blattfeder in Richtung (x) hervorbringen würden. Man erhält:

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{X}\mathfrak{Y}^2\frac{\eta(u_0)}{R(u_0)} + \frac{1}{3}\mathfrak{X}, \tag{4}$$

$$\mathfrak{y} = \mathfrak{X}^2\mathfrak{Y}\frac{\eta(u_0)}{R(u_0)} + \mathfrak{X}^2\mathfrak{Y}^3\frac{\vartheta(u_0)}{(R(u_0))^2}. \tag{5}$$

Das letzte Glied stellt den Einfluß der in φ quadratischen Glieder dar. Die Funktionen:

$$\eta(u_0) = \frac{1}{63}\left(1 - \frac{u_0}{4\cdot 11} + \frac{u_0^2}{4\cdot 8\cdot 11\cdot 15} - \frac{u_0^3}{4\cdot 8\cdot 11\cdot 12\cdot 15\cdot 19} + \frac{u_0^4}{4\cdot 8\cdot 11\cdot 12\cdot 15\cdot 16\cdot 19\cdot 23} - \cdots\right)$$

$$\vartheta(u_0) = 0{,}963\cdot 10^{-3}\,(1 - 0{,}04285\,u_0 + 0{,}815\cdot 10^{-3}\,u_0^2 - 0{,}913\cdot 10^{-5}\,u_0^3 + 0{,}722\cdot 10^{-7}\,u_0^4 - 0{,}3696\cdot 10^{-9}\,u_0^5 + \cdots)$$

sind in Fig. 2 graphisch dargestellt und sind in dem in Betracht kommenden Bereich von u_0 *stets positiv*.

Für den Wert $u_0 = 16{,}1$ verschwindet $R(u_0)$, und es werden auch für *beliebig kleine* $\mathfrak{X}$ die Ausdrücke von φ, $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$ unendlich, es tritt nach Prandtl Kippung ein und $\mathfrak{Y}_1 = \sqrt{16{,}1}$ stellt die zugehörige Kipplast dar.

Anders liegt die Frage, wenn die *Lage* des freien Federendes $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$ *gegeben* ist und nach den *Kräften gefragt* wird. Wenn $\mathfrak{Y} = \mathfrak{Y}_1$ gleich der Kipplast ist, muß die *Kraft* $\mathfrak{X}$ *in Richtung* (x) *unter allen Umständen verschwinden*, auch dann, wenn $\mathfrak{x} \neq 0$, d. h. die Feder in der Richtung (x) durchgebogen ist.

Es geht dann Gleichung (4) über in

$$\frac{\mathfrak{X}}{R(u_0)} = \frac{\mathfrak{x}}{\mathfrak{Y}_1^2\, \eta(16{,}1)} \neq 0,$$

und Gleichung (5) in

$$\mathfrak{y} = \left(\frac{\mathfrak{X}}{R(u_0)}\right)^3 \mathfrak{Y}_1^3\, \vartheta(16{,}1) = \pm 0{,}978\, \mathfrak{x}^3.$$

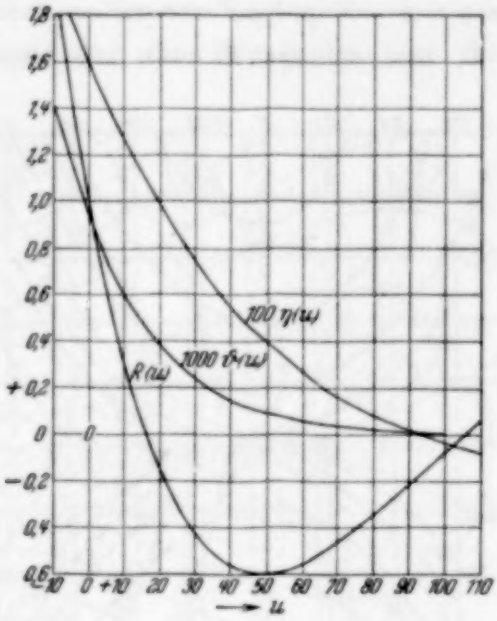


Fig. 2.

Die Punkte im Bewegungsfeld ($\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$) des freien Federendes, auf welchen es *keine Kraft in Richtung* (x) erfährt, liegen auf zwei Parabeln, die sich mit den Scheiteln in der Ruhelage (0) berühren und dort die x-Achse als Tangente haben (s. Fig. 3, strichpunktierte Kurve).

Für kleinere Werte von $\mathfrak{Y}$ befindet sich das Federende in dem Gebiet außerhalb der Parabelbögen. Es ist $R(u_0) > 0$ und daher $\mathfrak{x}/\mathfrak{X} > 0$, d. h. die Durchbiegung $\mathfrak{x}$ erfordert in gewöhnlicher Weise eine äußere Kraft $\mathfrak{X}$ von gleicher Richtung.

Für $\mathfrak{Y} > \sqrt{16{,}1}$ kehrt jedoch $R(u_0)$ das Vorzeichen um, und es ist

$$\frac{\mathfrak{x}}{\mathfrak{X}} = \mathfrak{Y}^2 \frac{\eta(u_0)}{R(u_0)} + \frac{1}{3} < u_0 \frac{\eta(u_0)}{R(u_0)} + \frac{1}{3} < 0,$$

wenn

$$16{,}1 < u_0 < 49.$$

Das Federende befindet sich innerhalb der Parabelbögen und eine Durchbiegung $\mathfrak{x}$ in Richtung (x) erfordert dort *eine äußere Kraft* $\mathfrak{X}$ *in entgegengesetzter Richtung*, welche also *zu der Ruhelage* (0) *zurückwirkt*.

Man sieht somit die prinzipielle Möglichkeit, daß bei genügend großen Schwingungsamplituden in Richtung (y), bei welchen die beiden *Parabelbögen überschritten* werden, abwechselnd positive und negative Kräfte in Richtung (x) wirken, deren zeitlicher Mittelwert verschwinden kann, so daß die *gekrümmte Lage* $\mathfrak{x} \neq 0$, *ein Gleichgewicht* darstellt.

Wenn das Federende durch eine Führung nur auf der y-Achse beweglich ist, gilt $\mathfrak{x} = 0$, und wenn trotzdem $\mathfrak{y} \neq 0$ sein soll, $\mathfrak{X} \neq 0$; also: $\mathfrak{Y}^2\eta/R + {}^1/_3 = 0$, und solange $\mathfrak{X}$ klein ist, auch $u_0\eta/R + {}^1/_3 = 0$ mit der Wurzel $u_0 = 49$, $\mathfrak{Y}_2 = 7$. Dieser Wert stellt eine neue, höhere Kipplast für diese spezielle Belastungsweise dar. Unter derselben muß stets $\mathfrak{X}$, also auch $\mathfrak{y}$ verschwinden, das *geführte* Federende verläßt also die Ruhelage erst bei Erreichung dieses Wertes von $\mathfrak{Y}$.

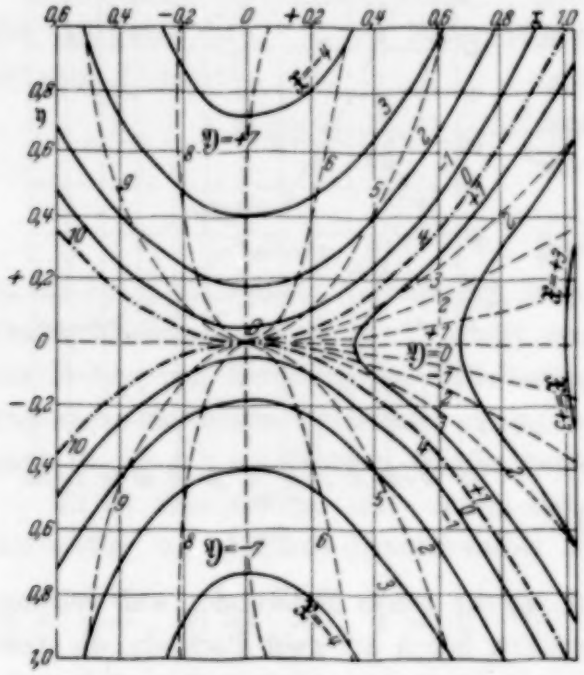


Fig. 3. Kraftverteilung im Bewegungsfeld des freien Federendes. $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$ dargestellt durch die Kraftkomponenten $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$.

Die Diskussion von (4) und (5) gibt das nebenstehende Diagramm (Fig. 3) für die Abhängigkeit der Kraftkomponenten $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$ von dem Ort des Federendes in der $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$-Ebene. Es sind die Kurven $\mathfrak{X}$ = const. und $\mathfrak{Y}$ = const. eingetragen. Zu beachten ist, daß das Diagramm nur für Ausschläge nach der positiven Seite von (x) beziffert ist. Durch Spiegelung der Figur an der y-Achse erhält man natürlich ebenfalls gültige Lösungen. Man erkennt dann, daß es für jede Lage des Federendes zwei Deformationszustände gibt, den einen mit $\mathfrak{Y} < 7$, den anderen mit $\mathfrak{Y} > 7$. Der zweite Wert gilt dann, wenn das Federende auf seinem Wege von der Ruhelage (0) zum Ort ($\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$) die y-Achse an einem von (0) verschiedenen Punkt einmal überschritten hat; der erste für einen direkten, z. B. geradlinigen Weg, von der Ruhelage (0) aus. Der zweite Zustand wird unstabil, sobald $\mathfrak{Y}/\mathfrak{X} \gtrless \mathfrak{y}/\mathfrak{x}$ wird, also für große Werte $\mathfrak{Y}$. Die Feder springt dann in den ersten Zustand um, unter bedeutender Senkung ihrer Reaktionskräfte $-\mathfrak{X}$, $-\mathfrak{Y}$.

Fig. 4 stellt dann qualitativ das Kraftfeld, d. h. die Kraftlinien und die potentielle Energie ($\mathfrak{U}$) durch Äquipotentialkurven dar. Faßt man dieselben als Niveaulinien einer gekrümmten Fläche auf, so muß diese die Gestalt eines „krummen Kegels", etwa eines Füllhornes, besitzen, dessen Öffnung schräg nach oben gewendet und dessen Spitze etwa horizontal liegt. Die Symmetrieebene des Hornes ist vertikal, ferner muß die untere Schnittlinie des Hornes mit der Symmetrieebene in der Kegelspitze eine horizontale Tangente besitzen. Es liegt also die Kegelspitze auf ihrer horizontalen Tangentialebene auf.

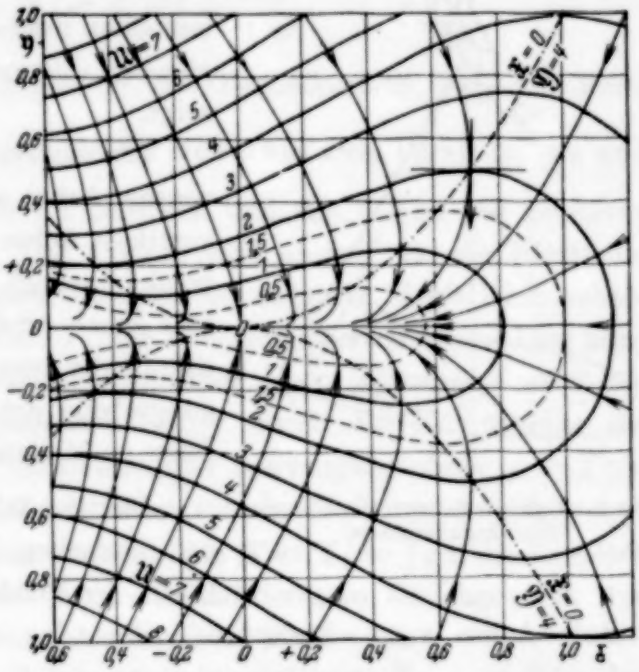


Fig. 4. Potentielle Energie $\mathfrak{U}$ und Kraftlinien im Bewegungsfeld des freien Federendes ξ, η.

Ein ähnliches Verhalten zeigt aber auch schon ein gerader Kegel, der auf einer geneigten Ebene liegt. Legt man ihn zunächst auf eine horizontale Fläche — etwa eine Düte auf den Tisch —, so erfährt ein in ihm rollendes Kügelchen überall eine Kraft, welche es von der Spitze des Kegels wegtreibt, weil die Gefällslinien auf den seitlichen Wandungen dieser kegelförmigen Rinne im Gegensatz zu dem Fall der zylindrischen Rinne eine Komponente in Richtung der Kegelachse besitzen, die von der Kegelspitze wegführen. Neigt man die Kegelspitze sanft abwärts, so wirkt das Gefälle am Boden der Rinne zur Spitze hin, an den seitlichen Wandungen von derselben weg. In dieser geneigten Kegelrinne kann ein Massenpunkt Querschwingungen ausführen, ohne der Neigung des Rinnengrundes Folge zu leisten, ohne sich also der Spitze zu nähern.

Eine *anschauliche* Begründung für die Umkehrung der Kraft $\mathfrak{X}$ bei großen seitlichen Ausschlägen η erhält man, wenn man die resultierende Kraft in Radial- und Tangentialkomponente zerlegt. Die erstere zeigt dann *stets eine Zunahme* bei wachsendem Polarradius, die letztere *wächst monoton* mit steigendem Polarwinkel. Die x-Komponente der Tangentialkraft

wirkt nun gegen den Ursprung (0) hin, und wenn, wie im vorliegenden Fall, die Tangentialkraft die radiale um ein Vielfaches übersteigt, tritt bei genügend großen Polarwinkeln die oben beschriebene Umkehrung der Kraft ein, während die radiale Kraft ziemlich ungeändert vom Zentrum (0) wegzieht und sich niemals umkehrt. Die Umkehrung liegt also an der Schrägstellung der verhältnismäßig großen Tangentialkomponente bei genügend großen Polarwinkeln.

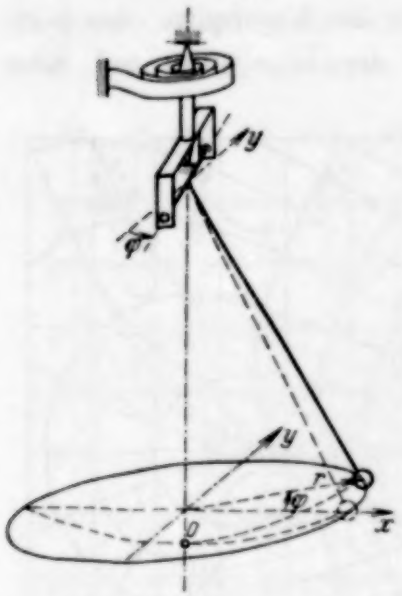


Fig. 5. Kegelpendel mit stabilisierter Schwingungsebene.

Diese Betrachtung führt auch zu einem einfachen mechanischen Modell, welches die gleichen Eigenschaften wie die Blattfeder zeigt.

Ein starres Pendel könne um eine horizontale Achse schwingen; diese ist um eine vertikale Achse drehbar, so daß ein Kegelpendel vorliegt. Die Drehung um die vertikale Achse wird jedoch durch eine stramme Spiralfeder beschränkt, welche die Schwingungsebene des Pendels in eine bestimmte Lage zu stellen bestrebt ist (s. Fig. 5).

Das Pendel führt dann in Analogie zu den einfachen Biegungsschwingungen der Blattfeder *Pendel*schwingungen um die horizontale Achse aus. Außerdem kann seine Schwingungsebene noch — viel raschere — *Torsions*schwingungen um die vertikale Achse ausführen, indem die Torsionsfeder eine Tangentialkraft auf den Pendelkörper ausübt, wenn er aus der Ruhelage abgelenkt ist. Dies entspricht der Torsion der Blattfeder durch die Kraft Y. Diese Torsionsschwingungen hindern dann unter Umständen das Pendel an der Rückkehr zur tiefsten Lage. Man hat

$$X = R\cos\varphi - T\sin\varphi,$$
$$Y = R\sin\varphi + T\cos\varphi,$$
$$R = \varrho r, \quad T = \tau\frac{\varphi}{r},$$

wobei R, T die radiale und tangentiale Komponente der äußeren Kraft, X bzw. Y jene in Richtung der Koordinatenachsen, r, φ die Polarkoordinaten des Pendelkörpers und ϱ, τ Konstanten sind. Die Möglichkeit des Vorzeichenwechsels von X ist hier direkt ersichtlich. Für kleine Verdrehungen φ

folgen genähert in rechtwinkligen Koordinaten x, y die Richtkräfte X, Y und somit die Schwingungsgleichungen für die Pendelmasse m:

$$X = \varrho x - \tau \frac{y^2}{x^3} = -m\ddot{x} \tag{6}$$

$$Y = \varrho y + \tau \frac{y}{x^2} = -m\ddot{y} \tag{7}$$

und die potentialle Energie ist

$$U = \frac{\varrho}{2}(x^2 + y^2) + \frac{\tau}{2}\frac{y^2}{x^2}.$$

Die Linie $X = 0$ im Bewegungsfeld des Pendelkörpers hat die Form $y = \pm\sqrt{\frac{\varrho}{\tau}}x^2$, besteht also wie bei der Feder aus zwei Parabeln, die sich im Nullpunkt mit den Scheiteln berühren und das Gebiet mit positiven und negativen X trennen. Das System wird ebenso wie die Blattfeder durch eine senkrecht zur Schwingungsebene wirkende Kraft labil, sobald dieselbe einen bestimmten Wert Y_1, die Kipplast, überschreitet. Dies kann direkt aus der elementaren Betrachtung über den Kippvorgang auf S. 236 hergeleitet werden: Der Pendelausschlag r durch die Komponente der Kraft Y ist $r = Y\varphi/\varrho$, die Verdrehung der Schwingungsebene $\varphi = Yr/\tau$. Diese Beziehungen geben nur dann eine von der Ruhelage $r = 0$, $\varphi = 0$ verschiedene Gleichgewichtslage, wenn Y den Wert $Y_1 = \sqrt{\varrho\tau}$, die Kipplast, erreicht. Die Ruhelage stellt dann ein indifferentes Gleichgewicht dar, welches bei weiterer Steigerung der Kraft Y labil wird.

Da (6) und (7) auf $y/x < 1$ beschränkt sind, was den normalen Versuchsbedingungen vollkommen entspricht, und weil andererseits zur Stabilisierung der Vorzeichenwechsel von X, also nach (6)

$$\frac{y}{x} > \sqrt{\frac{\varrho}{\tau/x^3}}$$

erforderlich ist, muß $\varrho/(\tau/x^3) \ll 1$ sein. Die Schwingungen in der y-Richtung, also die Torsionsschwingungen entsprechend Gleichung (7), müssen viel rascher verlaufen als die Biegungsschwingungen in Richtung (x) nach Gleichung (6), damit das Gleichgewicht der abgelenkten Lage $x = x_0 \neq 0$ möglich wird. Während einer Schwingungsperiode in Richtung (y) wird sich demnach x nur wenig ändern. Andererseits werden die schnellen Schwankungen von y^2 nur geringen Einfluß auf die Bewegung in der Richtung (x) haben, die hauptsächlich durch den Mittelwert von y^2 bestimmt wird. Unter dieser Voraussetzung können die Differentialgleichungen (6) und (7)

genähert als selbständige Schwingungsgleichungen aufgefaßt werden, deren Richtkräfte periodischen Schwankungen unterworfen sind, welche durch die jeweils andere Schwingungsgleichung bestimmt sind. Es handelt sich also in Annäherung um zwei Matthieusche Differentialgleichungen, die bekanntermaßen für gewisse Frequenzen der Richtkraftschwankungen stabile Lösungen liefern auch dann, wenn das Gleichgewicht ohne das Schwankungsglied der Richtkraft labil wäre.

Hier wird *jedoch die Stabilität der in der x-Richtung* abgelenkten Lage *unabhängig von einer Frequenzbedingung durch den zeitlichen Mittelwert von* y^2 bedingt, welcher dem Glied ϱx entgegenwirkt. Gleichung (7) liefert genähert harmonische Torsionsschwingungen:

$$y = y_0(x)\cos\omega t,$$

wobei

$$\omega^2 = \frac{\varrho + \tau/x^2}{m}.$$

Die Frequenz $\omega/2\pi$ und die Amplitude $y_0(x)$ hängen von der jeweiligen Lage x ab, die Amplitude ist aber durch (7) allein nicht bestimmt und wird am bequemsten mit dem Energieprinzip ermittelt. Der Einfluß von $y^2 = y_0^2(x)\,(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos 2\omega t)$ auf Gleichung (6) werde zunächst nur durch den Mittelwert $\frac{1}{2}\,y_0^2$ berücksichtigt, dann liefert (6) für $\ddot{x} = 0$ die *Gleichgewichtsbedingung (8)*:

$$\frac{y_0^2}{x_0^4} = \frac{2\varrho}{\tau}. \tag{8}$$

Die *Schwingungsamplitude* in der Richtung (y) muß also die Weite der *Grenzparabeln um das* $\sqrt{2}$ *fache übersteigen*. Damit ist aber noch nicht bewiesen, daß x_0 eine stabile Gleichgewichtslage darstellt.

Für kleine Abweichungen ξ von der neuen Gleichgewichtslage x_0 kann man nun alle Funktionen von $x = x_0 + \xi$ nach ξ entwickeln und nach dem linearen Gliede abbrechen. Gleichung (6) erhält dann die Form

$$m\,\ddot{\xi} + \left[\varrho\,x_0 - \tau\,\frac{y_0^2}{2\,x_0^3}\right] + \left[\varrho + \frac{3\,\tau\,y_0^2}{2\,x_0^4} - \frac{\tau\,y_0}{x_0^3}\,\frac{d\,y_0}{d\,\xi}\right]\xi = 0.$$

Die Gleichgewichtsbedingung (8) fordert das Verschwinden des zweiten Gliedes, und dann wird mit

$$\xi = \xi_0\cos p\,t, \quad p^2 = \varrho/m\left(4 - 2\,\frac{x_0}{y_0}\,\frac{d\,y_0}{d\,\xi}\right).$$

Solange

$$\frac{d\,y_0}{d\,\xi} < 2\,\frac{y_0}{x_0}$$

bleibt, ist $p^2 > 0$, und die Masse m führt Schwingungen um die *stabile neue Ruhelage* x_0 aus.

Zur genäherten Bestimmung von $dy_0/d\xi$ beachtet man, daß der Energieinhalt der y-Schwingung jenen der x-Schwingung weit übersteigt. Dann kann man die potentielle Energie U des Systems in den Endlagen der Querschwingungen, also für $y = y_0$ konstant setzen. Aus

$$\frac{dU(y_0, \xi)}{d\xi} = 0 \text{ folgt genähert } \frac{dy_0}{d\xi} = \frac{y_0}{x_0}.$$

Dann wird $\nu^2 = 2\varrho/m$. Das *neue Gleichgewicht ist also stabil*, und die Schwingungen um die neue Ruhelage x_0 verlaufen $\sqrt{2}$ fach schneller als die einfachen Biegungsschwingungen um die gestreckte Ruhelage (0), für welche (6) mit $y = 0$ $p^2 = \varrho/m$ liefert. Dieses Resultat stimmt auch mit dem Versuch an der Feder überein, wenn man dieselbe so einspannt, daß die Schwerkraft keinen Einfluß auf die Schwingungsdauer in der x-Richtung ausübt, d. h. die Feder horizontal eingespannt ist.

Die Schwankungen $\frac{1}{2} y_0^2 \cos 2\omega t$ des Gliedes y^2 in (6) bewirken synchrone Schwingungen ξ_1 der Masse in der x-Richtung, welche zusammen mit der Querschwingung eine Lissajoussche Kurve, in diesem Fall einen Parabelbogen bilden, dessen Krümmungsmittelpunkt im Scheitel mit der gestreckten Ruhelage (0) zusammenfällt. Die Pendelmasse beschreibt also nahezu einen Kreisbogen um die vertikale Achse, die Querschwingung besteht aus einer reinen Drehung der Schwingungsebene ohne Änderung des Pendelausschlages.

In Polarkoordinaten haben die Schwingungsgleichungen die Form

$$\ddot{r} + r\left(\frac{\varrho}{m} - \dot{\varphi}^2\right) = 0, \tag{6'}$$

$$\ddot{\varphi} + \dot{\varphi}\frac{2\dot{r}}{r} + \varphi\frac{\tau}{m r^2} = 0. \tag{7'}$$

Die Stabilisierung der abgelenkten Pendelstellung $r = x_0$ erscheint hier als Folge der Zentrifugalkraft $mr\dot{\varphi}^2$, während die Veränderlichkeit der Amplitude der Querschwingung, der obige Ausdruck $dy/d\xi$, in Gleichung (7') durch die Corioliskraft bewirkt wird. Weil aber die Unabhängigkeit der Schwingungen der Polarkoordinaten ebensowenig wie für die kartesischen Koordinaten besteht, haben diese Kräfte nur formale Bedeutung.

Erschüttert man die Einspannungsstelle der Feder bzw. den Aufhängepunkt des Pendels periodisch in Richtung (y), d. h. senkrecht zur Blattnormalen bzw. Schwingungsebene des Pendels, mit der Amplitude y_1

und der Frequenz $\omega/2\pi$, so hat man in Gleichung (6) und (7) auf der linken Seite statt y den Ausdruck $y - y_1 \cos \omega t$ zu setzen und erhält aus (7) die normale Resonanzkurve

$$y - y_1 = y_1 \frac{-m\omega^2}{\varrho + \tau/x^2 - m\omega^2}$$

mit Resonanz für

$$x^2 = x_1^2 = \frac{\tau}{m\omega^2 - \varrho}.$$

Führt man den ersten Wert in (6) ein, so erhält man

$$m\ddot{x} + x\left[\varrho - \frac{y_1^2 \tau m^2 \omega^4}{(\tau - (\varrho - m\omega^2) x^2)^2}\right] = 0. \qquad (6'')$$

Die gestreckte Ruhelage (0) wird also durch die transversalen Erschütterungen labil, sobald der Klammerausdruck für $x = 0$ das Vorzeichen umkehrt. Dies geschieht, wenn

$$y_1^2 \frac{m^2\omega^4}{\varrho\tau} \geqq 1, \qquad (9)$$

d. h., daß die Trägheitskraft des Pendelkörpers die Kipplast $\sqrt{\varrho\tau}$ übersteigen muß. Die neue Gleichgewichtslage x_2 ist durch das Verschwinden des Klammerausdruckes gekennzeichnet:

$$x_2^2 = \frac{y_1 \sqrt{\tau/\varrho}\, m\omega^2 - \tau}{m\omega^2 - \varrho}. \qquad (10)$$

Mit Rücksicht auf (9) muß $x_2^2 \geqq 2\, x_1^2$ sein. Der Gleichgewichtsausschlag x_2 ist also mindestens $\sqrt{2}$ mal so groß wie jener, in welchem die Querschwingung auf Resonanz mit der äußeren Kraft abgestimmt ist (x_1). Jedoch kann man wenigstens im Idealfall, d. h. ohne Dämpfung, sobald der Wert x_1 einmal überschritten ist, die Störungsamplitude y_1 beliebig klein machen, wobei x_2 sich dem Wert x_1 asymptotisch nähert. Auch bei nachträglichen kontinuierlichen Frequenzänderungen kann die jeweilige zugehörige Resonanzstellung x_1 nicht unterschritten werden, weil dabei die vom Zentrum wegstoßende Kraft unendlich groß würde. Dies erhellt am besten aus der graphischen Darstellung der resultierenden Kraft in Richtung (x), des zweiten Gliedes in (6''), welche in Fig. 6 für mehrere Werte der erregenden Amplitude y_1 dargestellt ist. Die Schnittpunkte mit der Abszissenachse stellen die Gleichgewichtslagen dar. Jedoch entsprechen den Stellen unterhalb der Resonanzlage x_1 labile Gleichgewichte, mit Ausnahme des Nullpunktes (0), welcher, wie oben auseinandergesetzt wurde, erst labil wird, wenn die Kurve mit steigender Tangente von ihm ausgeht [vgl. Formel (9)].

Ein derartiges schwingendes System: eine Blattfeder oder ein Kegelpendel mit stabilisierter Schwingungsebene, kann *als Frequenzmesser* bzw. Tourenzähler dienen. Es müssen wie beim Frahmschen Zungenfrequenzmesser schon ganz kleine Störungsamplituden genügen, um es zu erregen, wenn es einmal vorher durch einen größeren Stoß über die

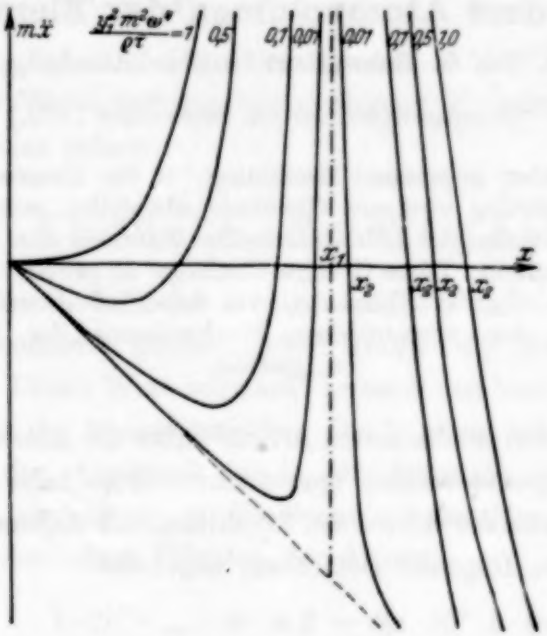


Fig. 6. Resonanzkurven für die Beschleunigung des Pendelausschlages.

Resonanzlage x_1 hinausgebracht wurde. Das Federende hat dann nach (10) eine *frequenzabhängige Lage* $x_2 \doteq x_1$, welche an einer Skale die Frequenz *direkt* anzeigt, wenn die *Erregung* y_1 *so schwach* ist, daß man den ersten Summanden in (10) vernachlässigen kann.

Herrn Professor Dr. Cl. Schaefer danke ich für das außerordentlich lebhafte Interesse, mit welchem er dieser Untersuchung folgte, herzlich.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im August 1932.

Berechnung der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes aus dem Atomvolumen der Elemente.

Von **G. Schwelkert** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 24. September 1932.)

Mit Hilfe einer früher gegebenen Beziehung für die Konstante h des Gesetzes der schwarzen Strahlung wird eine Gleichung abgeleitet, welche die Berechnung der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes aus dem Atomvolumen der Elemente ermöglicht. Diese Grenzwellenlänge ist proportional der $^2/_3$-Potenz des Atomvolumens V_A der Elemente. Im Anschluß daran werden einige Betrachtungen über den vermutlichen Mechanismus der Elektronenemission angestellt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) über die Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes ohne Quantenhypothese habe ich für die Konstante h des Gesetzes der schwarzen Strahlung, das sogenannte Plancksche Wirkungsquantum, folgende Beziehung abgeleitet:

$$h = 2\,\pi \cdot m \cdot l_m, \tag{1}$$

worin m die Masse des Elektrons und l_m der maximale Grenzwert des Produktes aus Verschiebung x und Geschwindigkeit v des Elektrons im Atomverband ist. Diese Gleichung kann dazu dienen, durch eine leichte und einfache Rechnung eine Gleichung für die langwellige Grenze des lichtelektrischen Effektes der chemischen Elemente zu finden. Wir setzen für die Verschiebung x den halben Atomdurchmesser $d/2$ ein und berechnen aus Gleichung (1) die zugehörige maximale Geschwindigkeit v_m des Elektrons:

$$v_m = \frac{h}{\pi \cdot m \cdot d}. \tag{2}$$

Daraus ergibt sich der Grenzwert der kinetischen Energie des Elektrons im Atomverband zu:

$$(\varepsilon_K)_0 = {}^1/_2\, m \cdot v_m^2 = \frac{h^2}{2\,\pi^2 \cdot m \cdot d^2}. \tag{3}$$

Nehmen wir nun weiterhin an, daß die kinetische Energie die Hälfte der Gesamtenergie ε_0 ist, wie dieses in der Strahlungstheorie gebräuchlich ist,

---

[1]) ZS. f. Phys. **76**, 679, 1932.

so bekommen wir leicht einen Ausdruck für die Grenzfrequenz ν_0 des lichtelektrischen Effektes:

$$(\varepsilon_K)_0 = {}^1/_2\,\varepsilon_0 = {}^1/_2 h\cdot\nu_0 = {}^1/_2\frac{h^2}{\pi^2\cdot m\cdot d^2}; \tag{4}$$

oder:

$$\nu_0 = \frac{h}{\pi^2\cdot m\cdot d^2},\quad \lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{\pi^2\cdot c\cdot m}{h}\cdot d^2; \tag{5}$$

c = Lichtgeschwindigkeit. Den Durchmesser d der Atome führen wir nun in bekannter Weise auf das Atomvolumen V_A zurück, indem wir in gebräuchlicher Weise setzen:

$$d = \alpha\cdot\left(\frac{V_A}{N}\right)^{\frac{1}{3}},\quad d^2 = \alpha^2\cdot\left(\frac{V_A}{N}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{6}$$

Darin ist α ein Koeffizient, der wenig von 1 verschieden ist, und dessen Wert von der besonderen geometrischen Anordnung der Atome im festen Körper abhängt. Dieser Wert schwankt je nach den besonderen Annahmen über die Packung der Atome zwischen den Werten 1,0 und 1,122 = $\sqrt[6]{2}$.

Führen wir den Ausdruck (6) in Gleichung (5) ein, so ergibt sich folgende einfache Beziehung für die Grenzfrequenz bzw. die Grenzwellenlänge des lichtelektrischen Effektes der Atome:

$$\nu_0 = \frac{h\cdot N^{2/3}}{(\alpha\cdot\pi)^2\cdot m\cdot V_A^{2/3}},\qquad \lambda_0 = \frac{(\alpha\cdot\pi)^2\cdot c\cdot m}{h\cdot N^{2/3}}\cdot V_A^{2/3}. \tag{7}$$

Den allgemeinen konstanten Faktor in diesem Ausdruck bezeichnen wir mit:

$$C = (\alpha\cdot\pi)^2\cdot\frac{c\cdot m}{h\cdot N^{2/3}} = \alpha^2\cdot\frac{a\cdot F}{r\cdot R}\sqrt[3]{\left(\frac{\pi}{4}c\right)^4\cdot\left(\frac{\sigma}{R}\right)^2}; \tag{8}$$

$a = 4{,}828\,b$; $b = \lambda_m\cdot T$; $r = e/m$; F = Faradaysche Äquivalentladung, R = allgemeine Gaskonstante, σ = Konstante der integralen Strahlung.

In bekannter Weise läßt sich jetzt weiterhin aus Gleichung (7) leicht der Ausdruck für die Austrittsarbeit (E_0) der Elektronen in Volt und das Kontaktpotential (E_K) ableiten:

$$e\cdot E_0 = h\cdot\nu_0 = \frac{h\cdot c}{\lambda_0} = \left(\frac{h\cdot N^{1/3}}{\alpha\cdot\pi}\right)^2\cdot\frac{1}{m\cdot V_A^{2/3}}, \tag{9}$$

$$E_0 = \left(\frac{h\cdot N^{1/3}}{\alpha\cdot\pi}\right)^2\cdot\frac{1}{e\cdot m\cdot V_A^{2/3}} = \frac{h\,c}{e}\,\frac{1}{\lambda_0}, \tag{10}$$

$$E_K = (E_0)_1 - (E_0)_2 = \left(\frac{h\cdot N^{1/3}}{\alpha\cdot\pi}\right)^2\cdot\frac{1}{e\cdot m}\left[\frac{1}{(V_A)_1^{2/3}} - \frac{1}{(V_A)_2^{2/3}}\right]. \tag{11}$$

Zur Prüfung vorstehender Gleichungen berechnen wir zunächst den Wert von C mit folgenden Zahlenwerten für die einzelnen Konstanten des Ausdruckes (8):

$$\left.\begin{aligned} &c = 3 \cdot 10^{10}\,\mathrm{cm\,sec^{-1}}; \quad b = 0{,}294\,\mathrm{cm \cdot Grad}; \quad a = 1{,}42\,\mathrm{cm \cdot Grad}; \\ &\sigma = 5{,}7 \cdot 10^{-5}; \quad R = 8{,}31 \cdot 10^{7}; \quad F = 9{,}65 \cdot 10^{3}; \quad r = 1{,}7 \cdot 10^{7}; \\ &\alpha^3 = \sqrt[3]{2} = 1{,}26; \quad h = \frac{a^4 \cdot \sigma}{16\,\pi \cdot c^2} = 5{,}13 \cdot 10^{-27}; \\ &N = \frac{a\,R}{c\,h} = 7{,}68 \cdot 10^{23}; \quad e = \frac{F}{N} = 1{,}26 \cdot 10^{-20}; \\ &m = \frac{e}{r} = 7{,}4 \cdot 10^{-28} \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

alle Werte in CGS-Einheiten.

Mit diesen Zahlenwerten ergibt sich nach Gleichung (8):

$$C = \alpha^2 \cdot \frac{1{,}42 \cdot 9{,}65 \cdot 10^3}{1{,}7 \cdot 8{,}3 \cdot 10^{14}} \sqrt[3]{\left(\frac{\pi}{4} \cdot 3\right)^4 \cdot \left(\frac{5{,}7}{8{,}3}\right)^2 \cdot 10^{16}}$$

$$= 5{,}10 \cdot 10^{-6} \cdot \alpha^2 = 6{,}43 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm^{-1}}. \quad (13)$$

Für die Grenzwellenlänge und die Austrittsarbeit E_0 erhalten wir somit nach Gleichung (7) die sehr einfache Beziehung:

$$\lambda_0 = 6{,}43 \cdot 10^{-6} \cdot V_A^{2/3}\,\mathrm{cm}; \quad (14)$$

$$E_0 = 1{,}22 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{\lambda_0} = 19{,}0 \cdot V_A^{-2/3}\,\mathrm{Volt}. \quad (15)$$

Die Atomvolumina V_A berechnen wir wie üblich aus dem Atomgewicht A und dem spezifischen Gewicht s der Elemente:

$$V_A = \frac{A}{s}\,\mathrm{cm^3}. \quad (16)$$

Die nachstehende Tabelle enthält die nach den Gleichungen (16), (14) und (15) berechneten Zahlenwerte für alle Elemente nach dem periodischen System. Die Werte für das Atomgewicht und das spezifische Gewicht sind den Tabellen von Landolt und Börnstein 1923 entnommen. Zum Vergleich mit den berechneten Werten sind die gemessenen Werte der Grenzwellenlänge und der Austrittsarbeit in die nachstehende Tabelle eingefügt. Diese experimentellen Werte sind dem Buch von H. Simon und R. Suhrmann: Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendungen, S. 22, 1932, entnommen.

Berücksichtigt man die Ungenauigkeit und großen Schwierigkeiten der experimentellen Messung der Grenzwellenlänge reiner Metalloberflächen und die Unsicherheit in der Berechnung des Anordnungsfaktors (α) der

Atome im festen Körper und des Atomvolumens bei vorstehenden Rechnungen, so muß man die Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung als vollkommen bezeichnen. Wenn in der Tabelle mehrere Zahlenwerte des spezifischen Gewichtes für ein Element angegeben sind, so gelten diese für die verschiedenen Modifikationen im festen Zustand.

Auf Grund unserer theoretischen Erwägungen ergeben sich folgende naheliegende Vorstellungen über den modellmäßigen Mechanismus der lichtelektrischen Elektronenauslösung aus dem Atomverband der Elemente. Das Atom erscheint gewissermaßen von einer reflektierenden Hülle von der Größe des Atomdurchmessers umgeben. Im Innern dieser Hülle bewegen

Tabelle 1.

Nr.	Element	Atomgewicht	Spezifisches Gewicht	Atomvolumen cm^3	$V^{2/3}/A$ cm^2	λ_0 berechnet $m\mu$	λ_0 gemessen $m\mu$	E_0 berechnet Volt	E_0 gemessen Volt
1	H	1,008	0,076	13,2	5,6	360		3,4	
2	He	4,00	0,188	21,3 (31)	7,7 (9,9)	495 (635)		2,5 (1,9)	
3	Li	6,9	0,53	13,0	5,53	355	528 — 518	3,45	2,34 — 2,38
4	Be	9,0	1,84	4,9	2,9	185		6,6	
5	B	10,9	2,63	4,15	2,6	165		7,4	
6	C	12	2,25 (3,5)	5,4(3,4)	3,1 (2,25)	200 (145)	287 — 257	6,1 (8,4)	4,3 — 4,8
7	N	14	1,03	13,6	5,7	365		3,35	
8	O	16	1,43	11,2	5,0	320		3,8	
9	F	19	1,53	12,4	5,35	345		3,55	
10	Ne	20,2	—	16,8	6,55	420		5,9	
11	Na	23	0,97	23,7	8,25	530	686 — 582	2,3	1,8 — 2,12
12	Mg	24,3	1,74	14,0	5,82	375	698 — 331	3,25	1,8 — 3,7
13	Al	27	2,70	10,0	4,65	300	697 — 313	4,1	1,8 — 3,95
14	Si	28,1	2,34 (2,0)	12,0 (14)	5,25 (5,8)	335 (370)	257	3,6 (3,45)	4,8
15	P	31	2,34 (1,8)	13,2 (17)	5,6 (6,6)	360 (425)		3,4 (2,9)	
16	S	32,1	2,07	15,5	6,23	400		3,05	
17	Cl	35,5	1,57	22,6	8,02	515		2,35	
18	Ar	39,9	1,42	28,1	9,25	595		2,05	
19	K	39,1	0,86	45,5	12,7	815	2680 — 611	1,50	0,4 — 2,0
20	Ca	40,1	1,55	25,9	8,75	560	727 — 370	2,20	1,7 — 3,34
21	Sc	45,1	?	?					
22	Ti	48,1	4,5	10,7	4,85	310		3,9	
23	V	51,0	5,6	9,1	4,35	280		4,35	
24	Cr	52	6,7	7,75	3,92	250		4,85	
25	Mn	54,9	7,3	7,5	3,85	250		4,95	
26	Fe	55,8	7,8	7,15	3,70	240	315 — 258	5,1	3,9 — 4,8
27	Co	59	8,5	6,95	3,65	235	315 — 288	5,2	3,9 — 4,3
28	Ni	58,7	8,8	6,7	3,55	230	338 — 270	5,35	3,7 — 4,6
29	Cu	63,6	8,93	7,1	3,68	235	321 — 256	5,15	3,9 — 4,8
30	Zn	65,4	7,1	9,2	4,4	280	408 — 301	4,3	3,0 — 4,1
31	Ga	70,1	5,9	11,9	5,2	335		3,65	
32	Ge	72,5	5,46	13,3	5,6	360	288 — 255	3,4	4,92 — 4,85
33	As	75	4,7 (5,7)	16,0 (13)	6,35(5,55)	410 (355)	236	3,0 (3,4)	5,2
34	Se	79,2	4,8 (4,5)	16,5 (17)	6,65(6,75)	430 (435)	267 — 220	2,85 (2,8)	4,6 — 5,6

Nr.	Element	Atomgewicht	Spezifisches Gewicht	Atomvolumen cm^3	$V^{2/3}_A$ cm^2	λ_0 berechnet $m\mu$	λ_0 gemessen $m\mu$	E_0 berechnet Volt	E_0 gemessen Volt
35	Br	79,9	3,25(4,2)	24,6 (19)	8,45(7,2)	540(460)		2,25(2,65)	
36	Kr	82,9	2,16	38,4	11,4	735		1,65	
37	Rb	85,5	1,52	56,2	14,7	945	1030 — 852	1,3	1,2 — 1,45
38	Sr	87,6	2,54	34,5	10,6	680	689 — 574	1,8	1,8 — 2,15
39	Y	88,7	3,8	31,7	10,0	645		1,9	
40	Zr	90,6	6,4	14,2	8,4	540		2,25	
41	Nb	93,5	8,4	11,1	5,0	320		3,8	
42	Mo	96	10,2	10,0	4,45	385	383 — 285	4,25	3,2 — 4,3
44	Ru	101,7	12,3	8,3	4,1	260		4,65	
45	Rh	102,9	12,1	8,5	4,2	260		4,55	
46	Pd	106,7	11,5	9,3	4,4	285	287 — 231	4,3	4,3 — 5,35
47	Ag	107,9	10,5	10,25	4,8	310	399 — 262	4,0	3,1 — 4,7
48	Cd	112,4	8,64	13,0	5,5	355	475 — 306	3,45	2,6 — 4,05
49	In	114.8	7,25	15,8	6,3	405		3,0	
50	Sn	118,7	7,28	16,3	6,45	415	362 — 274	2,95	3,4 — 4,5
51	Sb	121,8	6,67(7,7)	18,2 (16)	6,9 (6,3)	445(405)	307	2,75 (3,0)	4,02
52	Te	127,5	6,2	20,6	7,53	480		2,5	
53	J	126,9	4,94(5,2)	25,7 (24)	8,7 (8,4)	560(540)		2,2 (2,25)	
54	X	130,2	4,32	30,2	9,7	625		1,95	
55	Cs	132,8	1,87	71,0	17,2	1100	1760 — 908	1,10	0,7 — 1,36
56	Ba	137.4	3,6	38,2	11,3	725	777 — 538	1,70	1,6 — 2,3
57	La	139,0	6,1	22,8	8,05	520		2,35	
58	Ce	140,3	6,8	20,6	7,55	485	599	2,5	2,06
59	Pr	140,9	6,47	21,8	7,82	500		2,4	
62	Sm	150,4	7,8	19,3	7,20	460		2,65	
68	Er	167,7	4,77	35,2	10,75	690		1,75	
72	Hf	178,6	?	15,6	6,25	340		3,05	
73	Ta	181,5	16,6	10,9	4,9	315	300 — 251	3,9	4,15 — 4,92
74	W	184	19,1	9,65	4,55	290	286 — 230	4,2	4,3 — 5,36
76	Os	190,9	22,5	8,50	4,17	270		4,55	
77	Ir	193,1	22,4	8,63	4,21	270		4,5	
78	Pt	195,2	21,4	9,13	4,37	280	340 — 190	4,35	3,63 — 6,5
79	Au	197,2	19,3	10,2	4,70	300	285 — 260	4,05	4,33 — 4,75
80	Hg	200,6	14,4(16,4)	14,0(12,2)	5,8 (5,3)	370(340)	305 — 260	3,3 (3,6)	4,0 — 4,75
81	Tl	204,4	11,85	17,25	6,7	430	360	2,85	3,43
82	Pb	207,2	11,34	18,2	6,93	445	355 — 298	2,75	3,48 — 4,14
83	Bi	209	9,8	21,4	7,7	495	330 — 256	2,45	3,74 — 4,83
86	Em	222	5,7	39,0	11,5	740		1,7	
88	Ra	226	?	38	11,1	710		1,7	
90	Th	232,1	11,0	21,1	7,65	490	458 — 345	2,5	2,7 — 3,57
92	U	238,2	18,7	12,7	5,45	350		3,5	

sich die Elektronen mit großen Geschwindigkeiten und werden an der Hülle im allgemeinen vollkommen reflektiert. Gegen eine Wechselwirkung mit dem äußeren Strahlungsfeld sind sie durch diese Hülle vollkommen abgeschirmt. Die Strahlungsenergie wirkt im Falle der Absorption primär nur rein thermisch auf das Atom als Ganzes, indem es dessen Translationsenergie erhöht. Letztere erhöht dann erst indirekt wahrscheinlich über den

Mechanismus der Zusammenstöße der Atome die inneratomare Energie der Elektronenbewegung. Überschreitet die so aufgenommene Energie der Elektronen einen gewissen Grenzwert $\varepsilon_0 = h \cdot \nu_0$, so wird die äußere Hülle des Atoms durchbrochen und das Elektron tritt mit sehr großer Geschwindigkeit aus dem Atomverband aus. Der minimale Wert dieser Geschwindigkeit hängt vom Atomvolumen ab und läßt sich nach Gleichung (2) leicht genauer berechnen. Bei jedem Zusammenstoß der Atome wird im allgemeinen nur ein gewisser Bruchteil der durch Absorption der Strahlungsenergie erhöhten thermischen Energie in intraatomare, d. i. in Elektronenenergie übergehen. Nur unter besonders günstigen Bedingungen des Zusammenstoßes wird in seltenen Fällen der gesamte, von dem Atom absorbierte Betrag der Strahlungsenergie in intraatomare Energie übergehen und dazu ausreichen, ein Elektron aus dem Atomverband zu befreien. So erklärt sich ohne weiteres der geringe Wirkungsgrad des lichtelektrischen Effektes und die vollkommene Übereinstimmung der Gesetze für den lichtelektrisch und den glühelektrisch ausgelösten Elektronenstrom. Die lichtelektrische Wirksamkeit setzt die thermische Absorption der Strahlungsenergie voraus.

Die Abtrennungsspannungen E_0 der Elektronen nehmen entsprechend den Atomvolumina in jeder Periode erst zu und dann ab. Den größten Wert von E_0 hat der Diamant mit 8,4 Volt, dann folgen Bor, Beryllium und Graphit. Die nächst höheren Werte folgen in den Perioden 4, 6 und 5, 3, 1 und 7. Die Reihenfolge der Perioden ist also: Die geradzahligen in steigender, dann die ungeraden Perioden in abnehmender Wertfolge und zuletzt die beiden unvollständigen Perioden 1 und 7. In jeder Gruppe nehmen die E_0-Werte mit steigender Ordnungszahl beständig ab, und zwar weitaus am stärksten in der ersten Gruppe. In den weiteren Gruppen wird diese Abnahme immer geringer, bis sie bei den Halogenen und Edelgasen fast verschwindet. Den kleinsten Wert der Abtrennungsspannung besitzt Cäsium mit 1,1 Volt. Wenn das Element der Ordnungszahl 87 bekannt wäre, so würde dieses aller Voraussicht nach einen noch kleineren Wert der Abtrennungsspannung E_0 und somit auch die am weitesten ins Ultrarot reichende Grenzwellenlänge λ_0 besitzen.

Messung kleiner Kapazitäten.[1])

Von **Hermann Lampe** in Halle a. d. S.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. September 1932.)

Es werden Kapazitätsmessungen nach elektrostatischen und elektrodynamischen Methoden ausgeführt. Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden ermittelten Kapazitätswerte ist besser als $1‰$. Insbesondere konnte gezeigt werden, daß auch die statische Methode eine Meßgenauigkeit von 10^{-5} bis 10^{-6} erreichen läßt.

Einleitung. Unlängst berichtete H. Witte[2]) über die Bestimmung kleiner Elektrometerkapazitäten in der Größenordnung von einigen Zentimetern. Er unternimmt es, die Kapazität seiner Elektrometer sowohl elektrodynamisch als auch elektrostatisch zu ermitteln, um so Rückschlüsse auf die Genauigkeit der Kapazitätsmessungen nach den einzelnen Methoden machen zu können. Witte kommt in seinen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß Diskrepanzen auftreten, und zwar sind die dynamischen Werte im allgemeinen kleiner als die statisch gefundenen. Die Differenzen betragen bis zu 3,6%. Wird eine Ladungsteilung, Entladung und Neuaufladung vermieden, so zeigen weitere Versuche, daß die bei statischen Messungen erhaltenen Werte sich den dynamischen allerdings besser angleichen.

Wittes statische Messungen stützen sich auf die Methoden von Harms[3]) und Wulf[4]). Nun darf man aber nach der Harmsschen Versuchsanordnung mit dem ballistischen Galvanometer kaum eine größere Übereinstimmung als 1% erwarten; bei Ladungsteilung ist sie noch geringer. Auch mit dem Wulfkondensator wird man im allgemeinen nicht exakter messen können, wenn es sich um Kapazitätsvergleiche in der Größenordnung von 1 cm handelt. Nur unter besonderen Bedingungen — auf die in der Arbeit noch eingegangen werden soll — kann man eine größere Genauigkeit erzielen.

---

[1]) Hallesche Dissertation.
[2]) H. Witte, Phys. ZS. **28**, 429 u. 651, 1927.
[3]) F. Harms, ebenda **5**, 47, 1904.
[4]) Th. Wulf, ebenda **26**, 353, 1925.

Überblickt man das Gebiet der neueren Kapazitätsmessungen, so darf man wohl behaupten, daß bei der Bestimmung kleiner Kapazitäten und Kapazitätsänderungen die Hochfrequenzschwebungsmethode[1]) den breitesten Raum einnimmt; sie findet vor allem dort Anwendung, wo eine mangelhafte Isolierung der Kondensatorbelege eine statische Messung verbietet.

Die bei H. Witte angeführten Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Elektrometerkapazitäten ließen es geboten erscheinen, für vergleichende Kapazitätsmessungen wohldefinierte Verhältnisse vorzuziehen. Im folgenden soll von Messungen — sowohl dynamischen als auch statischen — berichtet werden, die als Vergleichskapazität einen Zylinderkondensator benutzen; er soll zuvörderst beschrieben werden.

Der Meßkondensator. Die Messungen erfolgten an einem Zylinderkondensator, wie ihn G. Hoffmann[2]) empfiehlt. Ein geeigneter Aufbau (Fig. 1) gestattet, den Kondensator ohne längeren Verbindungsdraht in den Meßkreis einzuschalten. Auf diese Weise läßt es sich vermeiden, die Meßanordnung durch Zusatzkapazitäten zu belasten. Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch den Kondensatoraufbau.

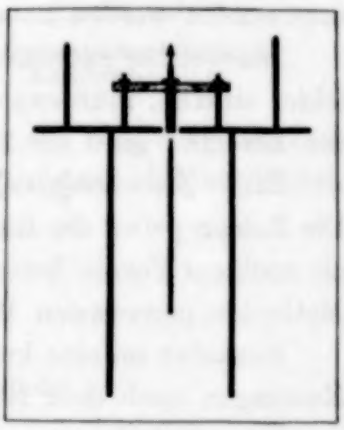


Fig. 1. Schnitt durch den Zylinderkondensator.

Eine von drei metallenen, 10 cm langen Füßen getragene Messingplatte von etwa 32 cm Durchmesser war zentrisch durchbohrt. Durch diese Öffnung führte — luftisoliert — ein Messingstab, der in gleicher Höhe mit der Platte abschloß und mit einem Gewinde versehen war, um verschieden lange Stäbchen (Drähte) mit beliebigem Durchmesser einschrauben und dann ihre Kapazität gegen einen Hohlzylinder ausmessen zu können. Der Messingstab wurde von einem Bernsteinisolator getragen; nach unten konnte er an den Schwingkreis der Schwebungsapparatur bzw. an das Elektrometer angeschaltet werden. Der Hohlzylinder hatte eine Länge von ungefähr 32 cm und einen Durchmesser von 10,15 cm.

Zur Untersuchung gelangten drei Stabgruppen mit den Durchmessern 1,974, 2,975 und 3,995 mm. Die Länge der Stäbe wurde mit Hilfe der Teilmaschine auf $2 \cdot 10^{-4}$ genau gemessen (d. h. bei einer Länge von etwa 5 cm

[1]) L. Pungs u. G. Preuner, Phys. ZS. **20**, 543, 1919; J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 572, 1919; C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.

[2]) G. Hoffmann, Elektrostatik; im Handb. d. Exp.-Phys. **10**, 135; Ann. d. Phys. **42**, 1196, 1913.

auf 10 μ). Zur Erreichung einer gleichen Einstellung — sowohl bei den Kapazitätsmessungen als auch bei den Längenmessungen auf der Teilmaschine — erhielten die mit einem Gewinde versehenen Stabenden durch eine Schraubmutter noch einen festen Anschlag.

Die Messungen erfolgten in der Weise, daß Stäbe gleicher Dicke aber verschiedener Länge ausgetauscht wurden. Die dadurch entstehenden Kapazitätsänderungen lassen sich in leicht übersichtlicher Weise auch theoretisch ermitteln, weil die elektrischen Felder aus homogenen mittleren Teilen und inhomogenen Endfeldern gebildet werden und für die homogenen Teile des Zylinderkondensators die Formel

$$C = \frac{1}{2\, ln \frac{r_a}{r_i}}$$

angewendet werden kann.

Bei welcher extremen Stablänge eine merkliche Veränderung der Endfelder eintritt, muß experimentell bestimmt werden. Geeignet erwies sich der Bereich von 5 bis 25 cm Länge (die Länge des Zylinders ist 32 cm).

Eine Zusammenstellung der Meßresultate ist auf S. 261 gegeben. Die Zahlen geben die Kapazität in Zentimetern; die erste Kolonne enthält die nach der Formel berechneten, die anderen Kolonnen die nach den beiden Methoden gemessenen Werte und ihre Differenz.

Zunächst sei eine kurze theoretische Erörterung über die dynamischen Messungen nach dem Resonanzschwebungsverfahren vorausgeschickt.

Frequenzänderung eines Schwingkreises durch Veränderung seiner Kapazität. Verändert man die Kapazität eines Schwingkreises, so ist eine Frequenzänderung die notwendige Folge, wenn nicht eine Kompensation durch eine entgegenlaufende Änderung der Selbstinduktion eintritt.

W. Weihe[1]) zeigt, wie bei passender Wahl von ν und λ sich die Empfindlichkeit der Messung durch Verwendung kürzerer Wellenlängen bedeutend steigern läßt. Allerdings hat man bei einer sehr kurzen Welle die Schwierigkeit, die Frequenz konstant zu halten. Auch treten nach M. Bureau[2]) bedeutende Abweichungen in der Nähe der Spuleneigenwelle auf.

Die dynamische Kapazitätsmessung geschah nach dem Resonanzschwebungsverfahren. Für die beiden Schwingkreise wurde die sogenannte Dreipunktschaltung benutzt. Die ersten Darstellungen dieses Verfahrens

[1]) W. Weihe, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **32**, 185, 1928.
[2]) M. Bureau, Onde electr. **5**, 613, 1926.

geben Herweg[1]) und L. Pungs und G. Preuner[2]). Die entstehende Schwebung wird nach einer dreifach niederfrequenten Verstärkung akustisch oder optisch festgestellt. Durch Veränderung des Kondensators im Meßkreis ließ sich die Zahl der Schwebungen beliebig variieren.

Für die Messung kam eine Kompensationsmethode zur Anwendung, wie sie Zahn[3]) angibt, und sie auch Stuart[4]) und Engel[5]) benutzten [vgl. auch W. Weihe[6])].

Während der eine Sender konstant gehalten wird, wurde der zweite Kreis, der Meßkreis, verändert. Im Schwingkreis II sind zwei Kapazitäten C_1

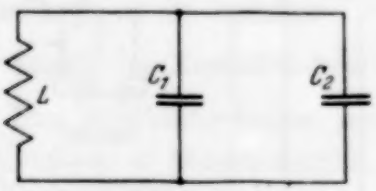


Fig. 2. Parallel geschaltete Kapazitäten.

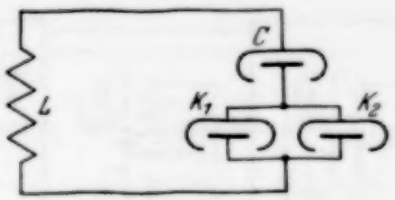


Fig. 3. Kompensationsschaltung der Kapazitäten.

und C_2 parallel geschaltet (Fig. 2). Wird nun C_2 um ΔC_2 vergrößert, so erhält man wieder die gleiche Frequenz, wenn sich C_1 um ΔC_1 verringert; denn die Gesamtkapazität K beträgt

$$K = C_1 + C_2,$$
$$K = C_1 - \Delta C_1 + C_2 + \Delta C_2.$$

Gleiche Streukapazität vorausgesetzt, wird dann

$$\Delta C_1 = \Delta C_2.$$

Diese Kompensation erfordert für C_1 eine Normalkapazität, die in der gleichen Größenordnung, um die sich C_2 ändert, variabel sein muß.

Eine viel größere Einstellgenauigkeit läßt sich erreichen, wenn man die Anordnung wählt, wie sie Zahn[7]) u. a. verwenden (Fig. 3).

Hier wird der Meßkondensator C mit zwei bekannten Normalkondensatoren, von denen der eine veränderlich sein muß, in Reihe geschaltet.

Als variable Kapazität stand ein Wulfkondensator zur Verfügung (22 bis 46 cm), der aber, wie sich bald herausstellte, nicht im ganzen Bereich

[1]) J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 572, 1919.
[2]) L. Pungs u. G. Preuner, Phys. ZS. **20**, 543, 1919.
[3]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.
[4]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928.
[5]) K. Engel, Ann. d. Phys. **5**, 575, 1930.
[6]) W. Weihe, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **32**, 185, 1928.
[7]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.

linear war; die Abweichungen betrugen an einzelnen Stellen $\pm 1\%$. Man mußte deshalb mit einem größeren Fehler rechnen. Aus diesem Grunde — und da auch nach der einfacheren Schaltung die Messungen in kürzerer Zeit erfolgen konnten — wurde die Kapazitätsmessung mit den parallel geschalteten Kondensatoren ausgeführt. Mit Rücksicht auf die Inkonstanz der Sender war dies von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Außerdem

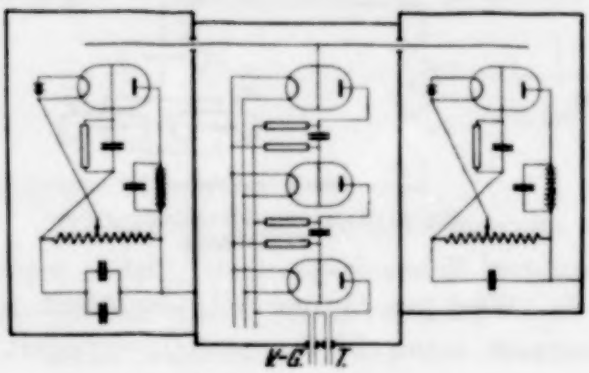


Fig. 4. Schaltung der Schwebungsapparatur.

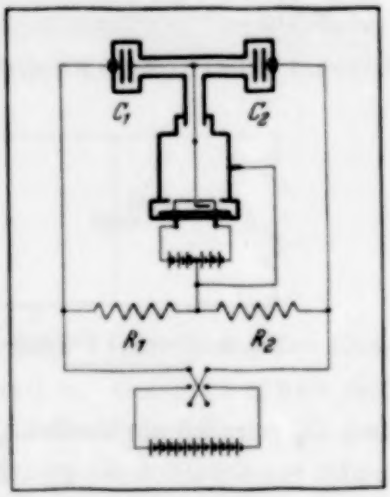


Fig. 5. Schaltschema für die statischen Messungen.

konnte ein Fehler durch eine etwa veränderte Streukapazität nicht auftreten. Für die Messung war der Bereich zwischen 20 und 30 Skalenteilen besonders geeignet.

Dynamische Messungen. Die Messung erfolgte durch Einstellung der Senderschwebung auf Resonanz mit einem Vibrationsgalvanometer. Ein kürzerer Stab wurde gegen einen längeren ausgetauscht und die Resonanz der Schwebung mit dem Vibrationsgalvanometer wieder hergestellt. Das Resonanzmaximum war sehr scharf ausgeprägt.

Über die Schaltung siehe Fig. 4.

Um konstante Frequenz zu erhalten, sind die von Zahn[1]), Weihe[2]) u. a. gemachten Erfahrungen berücksichtigt worden:

1. Erschütterungsfreier Aufbau der Gesamtapparatur auf einer Steinkonsole.

---

[1]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.
[2]) W. Weihe, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **32**, 185, 1928.

2. Sehr schwache Heizung der in den Sendern benutzten Röhren RE 134 und möglichst geringe Anodenspannung, um Oberwellen zu vermeiden. Die Heizspannung betrug ungefähr 2,1 Volt. Trockenbatterien als Anodenstromquellen waren ungeeignet; schon nach kurzer Zeit traten infolge Spannungsabfalls Frequenzschwankungen auf, die genaue Messungen illusorisch machten.

3. Gitterstrombegrenzung durch Ableitwiderstände von 10^5 Ohm und einer dazu parallel geschalteten Kapazität von ungefähr 200 cm.

4. Die Schwingkreise befinden sich in Kupferkästen, eine gemeinsame Antenne koppelt sie induktiv.

5. Sämtliche Kontakte wurden gelötet.

6. Um Erschütterungen beim Variieren des Kondensators zu vermeiden, erhielt er Schnurantrieb.

7. Für die Konstanz der Sender war es von Wichtigkeit, sie mindestens eine Stunde vor den Messungen in Betrieb zu setzen [Weihe[1])].

Unter diesen Voraussetzungen war es möglich, die Frequenz der Kreise für die Meßzeit (einige Minuten) konstant zu halten. Eine Übersicht der dynamisch ermittelten Werte bringt die Zusammenstellung.

Kapazitätsmessung nach statischer Methode. Gemessen wurde mit einem Hoffmannschen Duantenelektrometer[2]), das auf einer Steinkonsole erschütterungsfrei aufgebaut war. Das Schaltschema zeigt Fig. 5.

Zunächst war es von Wichtigkeit, die zur Messung benötigten Kondensatoren zu eichen. Dies geschah mit einem Thomsonschen Normalkondensator in einer Brückenschaltung; das Elektrometer diente als Nullinstrument. Der Thomsonsche Normalkondensator wurde von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt experimentell auf $\pm 1\,\%$ zu 0,562 $\mu\mu$F festgestellt [vgl. H. Ziegert[3])].

C_1 ist die Kapazität des Influenzierungsringes ($C_1 = 0{,}671$ cm), C_2 die Kapazität des oben beschriebenen Zylinderkondensators. Da es für die Messungen günstig ist, wenn die zu vergleichenden Kondensatoren gleicher Größenordnung sind, wurde der Influenzierungsring geerdet, und als C_1 fand ein gut isolierter Messingplattenkondensator von der Kapazität $C_1 = 8{,}9944$ cm Verwendung. Die verbindenden Leitungen (Kapazitäten-

---

[1]) W. Weihe, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **32**, 185, 1928.
[2]) K. Engel u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **32**, 81, 1931.
[3]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.

Elektrometer) sind statisch geschützt und geerdet. R_1 und R_2 ist ein Präzisions-Stöpsel-Reostat von Hartmann u. Braun, der es gestattete, den Widerstand von 100000 bis 0,1 Ohm zu variieren. Influenziert wurde mit 50 Volt. Die Empfindlichkeit des Elektrometers konnte für $\pm$ 40 Volt Duantenspannung bei einem Skalenabstand von 2,10 m für Ladungsmessungen auf 30000 E.-Q./mm gesteigert werden.

Für die statischen Messungen findet eine Methode Anwendung, wie sie schon ähnlich P. Lebedew[1]) verwendet hat, und wie sie G. Hoffmann[2]) beschreibt, vgl. auch H. Ziegert[3]).

Da die Empfindlichkeit der Meßanordnung auch in hohem Maße von der Ladungsempfindlichkeit des benutzten Elektrometers abhängig ist, erfolgten die Messungen dicht an der Labilitätsgrenze des Instrumentes. Dadurch war es möglich, noch bei 100000 Ohm einen Ausschlag durch eine Änderung um 0,1 Ohm zu erhalten. Mit einer Schaltwippe werden an die Kondensatoren Spannungen im Verhältnis der Widerstände $R_1 : R_2$ gelegt. Nach richtiger Abgleichung ist

$$C_1 R_1 = C_2 R_2.$$

Dann bleibt die Elektrometereinstellung auch nach dem Umlegen des Umschalters unverändert.

Die Ergebnisse der statischen Messung sind in der Zusammenstellung in der zweiten Spalte aufgeführt. Die Meßgenauigkeit ist sehr groß, sie ist genauer als 10^{-6}. Voraussetzung für diese große Exaktheit ist — neben einem empfindlichen Elektrometer — selbstverständlich ein sauberer Aufbau der Apparatur. Die Leitungen Elektrometer—Kondensator waren möglichst kurz. Die Verbindungen waren gelötet oder gut geschraubt, die Kondensatoren bernsteinisoliert. Erforderlich ist ein guter geerdeter statischer Schutz. Um eine Veränderung durch die Wärme auszuschalten, mußten die vergleichenden Messungen in möglichst kurzer Zeit vorgenommen werden — vorher orientierende Messungen.

Vergleich der Meßergebnisse. Die Tabelle bringt eine Zusammenstellung der Meßergebnisse. Vergleicht man die statischen Werte mit den dynamischen, so kann man kaum eine größere Übereinstimmung nach zwei verschiedenen Meßmethoden erwarten. Die sich ergebenden Unterschied e

---

[1]) P. Lebedew, Wiedemanns Ann. **44**, 288, 1891.
[2]) G. Hoffmann, Elektrostatik, Leipzig 1930.
[3]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.

sind kleiner als $^1/_2$ %, wenn man die *einzelnen* Längendifferenzen der Stäbe in Rechnung stellt. Für eine Stabdifferenz von 20 cm bleiben sie auch im Höchstfalle unter 0,1 %.

Zusammenstellung der Meßergebnisse.

	I	II	III	Δ (II − III)
	berechneter Wert	statischer Wert	dynamischer Wert	%
A. a	0,632 52	0,625 76	0,627 8	− 0,33
b	0,627 53	0,620 70	0,618 8	+ 0,30
c	0,645 16	0,638 16	0,634 8	+ 0,52
d	0,625 96	0,619 17	0,621 1	− 0,31
	2,531 17	2,503 69	2,502 5	+ 0,04
B. a	0,719 82	0,712 00	0,709 8	+ 0,30
b	0,692 63	0,685 10	0,682 0	+ 0,45
c	0,710 83	0,703 13	0,704 6	− 0,21
d	0,701 00	0,693 39	0,695 6	− 0,31
	2,824 27	2,793 62	2,792 0	+ 0,04
C. a	0,767 30	0,759 17	0,760 7	− 0,20
b	0,780 90	0,772 45	0,772 9	− 0,06
c	0,765 52	0,757 20	0,755 5	+ 0,22
d	0,769 57	0,761 14	0,763 5	− 0,31
	3,083 29	3,049 86	3,052 6	− 0,09

Die nach oben angegebener Formel errechneten Werte weichen gegen die nach der statischen Methode erhaltenen in überwiegender Mehrzahl um den Faktor 1,0109 ab. Die Hauptursache dieser Diskrepanz wird in der Eichung des Vergleichskondensators zu suchen sein.

An dieser Stelle seien die in der Arbeit dargelegten Meßergebnisse mit den früher erreichten verglichen.

Wie schon oben erwähnt, gilt die dynamische Methode als diejenige, die die größte Genauigkeit zuläßt. Im allgemeinen bewegen sich die Angaben für die Genauigkeit der statischen Messungen [Harms[1]), Wulf[2]) u. a.] in der Größenordnung von 1 %, nur Ziegert[3]) gibt für seine Kapazitätsbestimmungen (die nach der dieser Arbeit zugrunde liegenden Methode erfolgten) $1^0/_{00}$ als besten Wert an.

---

[1]) F. Harms, Phys. ZS. **5**, 47, 1904.
[2]) Th. Wulf, Phys. ZS. **26**, 353, 1925.
[3]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.

Für dynamische Messungen wird im besonderen 10^{-5} bis 10^{-6} zu erreichen sein, aber wohl mit der Einschränkung, daß während der Messung keinerlei Änderungen im Aufbau der Schwebungsapparatur zu erfolgen brauchen; sind Kondensatoren auszutauschen oder größere Umschaltungen vorzunehmen, so ist sie bedeutend geringer. [H. Witte[1]) nennt 1 bis 2%, Engel[2]) 0,2%. Ist eine größere Meßgenauigkeit genannt, so sind darüber keine eingehenderen Ausführungen gemacht: Zahn[3]), Stuart[4]).]

Die in vorliegender Arbeit erreichte Meßgenauigkeit beträgt für die dynamischen Messungen $1‰$, für die statischen wurde — wie oben erwähnt — 10^{-6} erreicht.

Die in der Zusammestellung angegebenen Meßwerte sind in wiederholt angestellten — zeitlich auseinander liegenden — Messungen festgelegt worden. Jedesmal ergab sich — sowohl bei den statischen als auch bei den dynamischen Werten — eine sehr gute Übereinstimmung mit den früher gefundenen; die Einstellung — besonders bei den statischen Messungen — war äußerst exakt.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt:

1. Daß unter gleichen thermischen Verhältnissen und unter Beachtung der oben angeführten Schaltvorschriften der Kapazitätswert eines Kondensators von der Meßmethode unabhängig ist. Die Übereinstimmung ist auf $\pm 0{,}1\%$ genau.

2. Die Meßergebnisse widerlegen deutlich die vielverbreitete Meinung, daß es statischen Messungen an der nötigen Exaktheit mangelt. Die oben angegebene Methode gestattet unter den früher gemachten Voraussetzungen eine Meßgenauigkeit bis zu 10^{-6} (bei Vergrößerung des Abstandes Elektrometer-Skale selbst zu 10^{-7}) und steht in keiner Weise den besten dynamischen Messungen nach. Sie hat zwar den Nachteil, daß beste Isolierung der spannungführenden Belege zu fordern ist; diesem steht der Vorteil gegenüber, Kapazitäten jeder Größenordnung auf die *gleiche* Genauigkeit untersuchen zu können, wenn eine entsprechende Vergleichsnormale vorhanden

---

[1]) H. Witte, Phys. ZS. **28**, 429 u. 651, 1927.
[2]) K. Engel, Ann. d. Phys. **5**, 575, 1930.
[3]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.
[4]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928.

ist. Von der dynamischen Methode gilt dies nicht ohne weiteres, schon wegen der Schwierigkeit der Beschaffung eines variablen Vergleichskondensators. Daneben darf auch der ungeheure Vorteil des leichteren Aufbaus und damit das Vermeiden vieler Fehlerquellen nicht übersehen werden.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Hoffmann, spreche ich meinen herzlichen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine stete Teilnahme an ihrem Fortgang und für zahlreiche Anregungen, die er mir bei ihrer Durchführung dauernd zuteil werden ließ. Herrn Professor Dr. A. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse.

Halle (Saale), Institut für Experimentalphysik, Juli 1932.

Die Ionisierung durch Gamma- und Höhenstrahlen in Sauerstoff und Xenon.

Vorläufige Mitteilung.

Von **V. Masuch** in Potsdam.

(Eingegangen am 1. Oktober 1932.)

Die Ionisationswirkung der Gamma- und Höhenstrahlen in Abhängigkeit von der Gasfüllung wurde mit einem Strahlungsapparat (Wandstärke 0,25 cm Walzeisen, nutzbares Volumen 2280 cm^3, Kapazität 0,411 cm) bisher an reinem Sauerstoff und Xenon bei Atmosphärendruck untersucht. Für beide Gase ist der Nulleffekt des Apparats in der 406 m tiefen Sohle des Berlepschschachtes in Staßfurt bestimmt worden. Die Eveschen Zahlen ergaben sich bei Verwendung eines Radiumpräparats von 0,723 mg, dessen Strahlen durch 0,6 cm Blei gefiltert waren, für Xenon zu $31{,}9 \cdot 10^9$, für Sauerstoff zu $5{,}82 \cdot 10^9$ J.

Im Arbeitsraum des Höhenstrahlungslaboratoriums wurde die Ionisation der Umgebungs- und Höhenstrahlen über dem ausgedehnten Betonpanzer bestimmt, der den Einfluß der Erdstrahlung ausschaltet. Gemessen wurde einmal die gemeinsame Wirkung beider Strahlenarten ohne Abschirmung in 110 cm Höhe auf einem allseitig 10 cm starken Bleipanzer (Außenweite $50 \times 65 \times 45$ cm^3), dann auf dem Panzer bei allseitig 5 cm Eisenabschirmung zur Ausschaltung der weichen Komponenten der Umgebungsstrahlung und schließlich — zur Unterdrückung der Umgebungsstrahlung — innerhalb des allseitig 10 cm starken Bleipanzers. Die Ergebnisse sind nach Abzug des Nulleffektes in der Tabelle zusammengestellt.

	Xenon	Sauerstoff	Ionisationsverhältnis J_x/J_{O_2}
Evesche Zahl Ra-C-γ, 0,6 cm Pb-Filter . .	$31{,}9 \cdot 10^9$ J	$5{,}82 \cdot 10^9$ J	5,5
Frei auf Panzer	21,25	3,23	6,6
Hinter 5 cm Fe auf Panzer . .	11,52	2,52	4,6
Im 10 cm Pb-Panzer	7,83	1,78	4,4

Das Ionisationsverhältnis $J_x/J_{O_2} = 4{,}4$ stimmt bei allseitiger Abschirmung durch 10 cm Blei ungefähr mit dem Dichteverhältnis der beiden Gase (4,1) überein. Bei Abschirmung durch 5 cm Eisen wächst das Ionisationsverhältnis ($J_x/J_{O_2} = 4{,}6$). Sind aber bei frei aufgestelltem Apparat

die weichen Komponenten der Umgebungsstrahlung an der Ionisation beteiligt, so wächst das Ionisationsverhältnis ($J_x/J_{0_2} = 6{,}6$) um ungefähr 50%. Für die Wirkung der durch 0,6 cm Blei gefilterten Ra-C-γ-Strahlung allein ($J_x/J_{0_2} = 5{,}5$) beträgt die Abweichung vom Dichteverhältnis ungefähr 25%.

Danach ist bei den untersuchten Gasen nur für die harten Komponenten der am Erdboden wirkenden Höhenstrahlen die Ionisierung der Dichte des Gases proportional. Für Strahlen geringerer Energie ergeben sich Abweichungen bis zu 50%.

Entsprechende Untersuchungen an Wasserstoff, Stickstoff und den anderen Edelgasen sind im Gange. Die Diskussion der Ergebnisse soll der ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten sein.

Potsdam, Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorol.-Magnet. Observatoriums, den 30. September 1932.

Der Durchschlag als statische Ionisation.

Von **Hanns Eisler** in Budapest.

(Eingegangen am 9. Oktober 1932.)

Als Grunderscheinung des Durchschlags wird die statische Ionisation der dielektrischen Moleküle angenommen und aus dieser Annahme die Stromspannungsfunktion abgeleitet. Die so gewonnene Formel ermöglicht dann die Durchschlagsfestigkeit aus Stromspannungsmessungen, d. h. ohne Durchschlagsversuche zu bestimmen.

Betreffs der Natur des Durchschlags in Flüssigkeiten herrschen bekanntlich verschiedene Meinungen. Nach diesen Vermutungen ist der Durchschlag eingeleitet 1. durch Brückenbildung aus Fasern, Gasblasen oder sonstigen Verunreinigungen, 2. durch Wärmeerscheinungen, 3. durch rein elektrische Erscheinungen (Ionisation). Die ersten zwei Durchschlagsmechanismen stellen offenbar Spezialfälle dar, weil reine Stoffe keine Fasern enthalten und jeder Stoff ohne beobachtbare Wärmeentwicklung durchgeschlagen werden kann.

Für nicht besonders unreine Flüssigkeiten kommt nur der Ionisationsdurchschlag in Betracht, wie es auch aus den oszillatorischen Aufnahmen des Durchschlagsvorganges hervorgeht. Die Stoßionisation ist in Flüssigkeiten wegen ihrer verhältnismäßig großen Dichte unwahrscheinlich, daher kann die Ionisation nur eine statische sein.

Merkwürdigerweise ist aber die statische Ionisation bisher zur Erklärung der Durchschlagserscheinungen nicht herangezogen worden. Dies mag folgende Gründe haben.

Es war immer vorausgesetzt, daß jede statische Ionisation (so wie der Starkeffekt) nur bei einer gewissen Spannung eintreten kann und muß. Unterhalb dieser Spannung dürften also im Stoff keine ionisierte Molekeln enthalten sein, der Stoff dürfte daher auch keine Leitfähigkeit haben.

Ist aber diese Spannung erreicht, so müssen alle Molekeln auf einmal ionisiert werden, es müßte der ganze, sich unter Spannung befindende Teil des Stoffes abbrechen. Solcher vollständiger Durchschlag ist aber bisher noch nicht beobachtet worden. Der Durchschlag erfolgt immer an kleinen Kanälen entlang, mag der Stoff noch so homogen und rein sein. Diese Erscheinungen auf Inhomogenitäten usw. zurückzuführen, ist unzulässig, sie müssen eine in der Natur der Sache liegende Ursache haben.

Aus der Beobachtung der Streuung haben schon manche Forscher vermutet, daß der Durchschlagsvorgang sich durch Wahrscheinlichkeitsgesetze

beschreiben läßt. Die Wellenmechanik hat es nun ermöglicht, diese Wahrscheinlichkeit tatsächlich einzuführen.

Die statische Ionisation hat — wie überhaupt jeder Naturvorgang — eine Wahrscheinlichkeit zwischen 0 und 1, d. h. sie kann bei jeder, noch so kleinen Spannung eintreten. Die Wahrscheinlichkeit dieses Vorganges ist aber bei verschiedenen Feldstärken ebenfalls verschieden. Bei kleinen Feldstärken soll sie offenbar gering sein, d. h. die statische Ionisation soll nur selten erfolgen; für eine einzige Molekel sehr selten; wir haben es aber hier mit einer ungeheuren Anzahl von Molekeln zu tun. In solchem Falle wird eine Wahrscheinlichkeitsaussage zur statistischen Gesetzmäßigkeit.

Die Wahrscheinlichkeit w können wir nämlich — wie bekanntlich — auf zweierlei Weisen deuten.

1. Beobachten wir die Molekel unter dem Einfluß einer gewissen Feldstärke und unter gleichbleibenden Nebenbedingungen (Temperatur usw.) N mal, so werden wir $w \cdot N$ mal finden, daß sie ionisiert ist.

2. Beobachten wir N Molekeln *einmal*, unter denselben Umständen, wie vorher die einzelne, so werden wir in diesem Falle finden, daß von den N Molekeln $w \cdot N$ ionisiert sind.

Die zweite Deutung liefert uns eine anwendbare statische Gesetzmäßigkeit, wenn die Wahrscheinlichkeitsfunktion w bekannt ist. Für das H-Atom ist diese Wahrscheinlichkeit direkt berechenbar, für kompliziertere Atome und Molekeln kann man nur die Form der Funktion ermitteln, während die darin enthaltenen Konstanten nur auf experimentellem Wege ermittelbar sind.

Ist diese Wahrscheinlichkeit der Ionisation bei der Feldstärke E gleich $w(E)$, so bedeutet sie, wie bereits gesagt, folgendes: Befinden sich im Felde E N Molekeln, so sind davon $w(E) \cdot N$ ionisiert. Wir können nun das Dielektrikum als Elektrolytlösung auffassen, in welchem $w(E) \cdot N$ Molekeln dissoziiert sind.

Es kommt daher, wie ersichtlich, ein mit der Feldstärke anwachsender Strom zustande. Dazu kommt noch der Strom, welcher von den in der Flüssigkeit enthaltenen wirklichen Elektrolyten herrührt. Ist die bei diesem Stromdurchgange entwickelte Wärme genügend groß, so wird der Stoff verdampfen und dadurch der Durchschlag eingeleitet, falls die Feldstärke auch genügend groß ist. Also ist der Wärmedurchschlag als ein Spezialfall anzusehen; er wird im Falle eines geringen Reinheitsgrades, langer Beanspruchung sowie schlechter Wärmeleitfähigkeit des Versuchsobjektes eintreten. Ist ein fester oder flüssiger Stoff rein und die Spannungssteigerung genügend groß, so wird er ohne merkliche Wärmeentwicklung durch-

schlagen; das ist der Fall des sogenannten elektrischen Durchschlages. Nach der Günther-Schulzeschen Theorie[1]) wird die Flüssigkeit verdampfen und dann wird sich der Durchschlag als Stoßionisation in den Dampfkanälen entwickeln. In diesem Falle sollte aber der Durchschlag wesentlich ein Gasdurchschlag und als solcher vom Röntgenlicht usw. beeinflußbar sein. Das trifft aber nicht zu[2]) [5]).

Nach vorliegender Theorie kann die Dampfbildung nur explosionsartig erfolgen, und zwar im Moment des Durchschlags, wegen des sehr schnellen Ansteigens des Stromes und der dadurch hervorgerufenen lokalen Erwärmung. Es folgt also, daß die Dampfbildung in keinem Zusammenhange mit dem Wesen des Durchschlags steht.

Der Dampfbildungsvorgang kann nämlich wie folgt vorgestellt werden: Wenn ein Stoff eine genügende Anzahl ionisierter Molekeln enthält, kann man sich vorstellen, daß diese fadenartig miteinander verbunden sind. Da in diesen Fäden die Leitfähigkeit größer ist als in ihrer unmittelbaren Nähe, fließt der Strom hauptsächlich daran entlang. Der statistische Wert der Leitfähigkeit ist nun auf ein größeres Volumen, z. B. 1 cm^3 aus $w(E) \cdot N$ wohl bestimmbar, aber dieser Wert bezeichnet weder ihre Verteilung, noch die Richtung ihrer Gradienten innerhalb dieses Volumens, d. h. die Stromfäden ändern fortwährend Platz und Konfiguration. Die Dampfbildung tritt ein, wenn die Stromdichte in den Fäden den kritischen Wert, bei welchem das Gleichgewicht umschlägt, erreicht, während er außerhalb ihrer ein kleinerer ist. Je mehr Fäden mit großer Leitfähigkeit sich im Momente vor dem Durchschlag im Stoffe befinden, eine desto kleinere Spannungsdifferenz erzeugt den Durchschlag. Daraus ist ersichtlich, daß die Durchschlagsspannung von dieser momentanen Lage abhängt, d. h. es muß in deren Werten eine gewisse Streuung vorhanden sein.

Die Hauptaufgabe ist die Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsfunktion. Grundsätzlich sollen die in ihr auftretenden Konstanten aus anderen Materialkonstanten ermittelbar sein. Es ist dies aber nur für Zweielektronensysteme wirklich möglich[4]) [3]). Lösungen für Mehrelektronensysteme wären nur annähernd gültig und auch sehr kompliziert.

So werden wir eine halbexperimentelle Methode anwenden. Als Grundlage dazu benutzen wir das Wagnersche Durchschlagskriterium. Nach

---

[1]) A. Günther-Schulze, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **19**, 92, 1922.
[2]) K. Draeger, Arch. f. Elektrotechn. **13**, 366, 1924.
[3]) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 66, 1927.
[4]) J. Frenkel, Einführung in die Wellenmechanik IV, § 4.
[5]) H. Eisler, ZS. f. techn. Phys. **13**, 189, 1932.

diesem soll der Durchschlagspunkt dort liegen, wo die Stromspannungscharakteristik eine senkrechte Tangente hat.

Gelingt es uns daher, die Charakteristik nach unseren Annahmen zu ermitteln, so haben wir auch die Durchschlagsspannung gefunden. Die Ableitung werden wir nur für Flüssigkeiten ausführen.

Erstens müssen wir die Leitfähigkeit ermitteln. Die Verunreinigungen (Elektrolyten) geben der Flüssigkeit eine gewisse Leitfähigkeit. Es ist, wie bekannt[1]):

$$\sigma_{spez} = \sigma_\infty \cdot c \cdot 10^{-3},$$

wo

$$\sigma_\infty = F(u_0 + v_0)$$

u_0 die Beweglichkeit des Anions, v_0 die Beweglichkeit des Kations, σ_∞ die äquivalente Leitfähigkeit, c die Ionenkonzentration, $F = 96500$ Coulomb, u und v sind aus dem Stokesschen Gesetz ermittelbar.

σ_∞ ergibt sich zu:

$$\sigma_{\infty_1} = \frac{e \cdot 96500}{1800\,\pi\,\eta}\left(\frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_k}\right);$$

η = Viskosität, R_a = Radius des Anions, R_k = Radius des Kations. Daraus erhalten wir:

$$\sigma_{sp_1} = \frac{C_1}{\eta} \cdot c_1 \cdot \left(\frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_k}\right). \tag{1}$$

c_1 ist bekanntlich

$$c_1 = \sqrt{K \cdot c_0}$$

(K = Dissoziationsgrad, c_0 = Konzentration des Elektrolyten) und berechnet sich bei kleinen Feldstärken zu $2 \cdot 10^{-15}$ für Trafoöl.

Wir können nun sehen, daß σ temperaturabhängig sein muß.

Sowohl K wie η sind von der Temperatur abhängig, und zwar $\eta = C_0 e^{-a_1 t}$ Diese Formel soll nach Stoel bei höherer Temperatur gültig sein. U wächst mit der Temperatur exponentiell an: $K = K_0 e^{-\frac{a_2}{t}}$.

Aus obigem folgt nun für σ_{sp_1} die von den Elektrolyten herrührende Leitfähigkeit:

$$\sigma_{sp_1} = C e^{a_1 t - \frac{a_3}{t}}.$$

Diesen Wert muß die Leitfähigkeit haben, wenn die Feldstärke klein, die statische Ionisation daher vernachlässigbar ist.

---

[1]) Aus A. Gemant, Elektrophysik der Isolierstoffe.

Wir setzen die Wahrscheinlichkeit der Ionisation bei der Feldstärke E gleich $w(E)$. Befinden sich im Felde N Molekeln, so sind davon nach unseren Annahmen $w(E) \cdot N$ ionisiert. Wir können dann den obigen Gedankengang wiederholen.

Die von der Feldstärke herrührende Leitfähigkeit ergibt sich zu:

$$\sigma_{sp_2} = \sigma_\infty \cdot c \cdot 10^{-3},$$

wo

$$\sigma_\infty = \frac{C_1}{\eta}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

wie oben, jedoch mit dem Unterschied, daß hier R_1 und R_2 die Radien der Ionen der Flüssigkeit sind.

Wir können nun die Konstanten vereinigen:

$$\sigma_{sp_2} = \frac{C_2}{\eta} \cdot c_2.$$

In 1 Liter Flüssigkeit befinden sich $\varrho \frac{N}{M} 10^3$ Molekeln, davon sind $w(E) \cdot \varrho \frac{N}{M} 10^3$ dissoziiert. In Mol ausgedrückt, ist

$$c_2 = \frac{w(E)\,\varrho}{M} 10^3, \tag{2}$$

daher

$$\sigma_{sp_2} = \frac{C_3 w(E)}{\eta}, \tag{3}$$

wenn ϱ konstant ist.

$\eta = C_0 e^{-a_1 t}$ und die ganze Leitfähigkeit aus (1) und (3)

$$\sigma_{sp} = \sigma_{sp_1} + \sigma_{sp_2} = C e^{a_1 t - \frac{a_3}{t}} + C_4 w(E) e^{a_1 t}. \tag{4}$$

Aus dieser Formel wird das Anwachsen der Leitfähigkeit mit der Feldstärke begreiflich, weil $w(E)$ mit E wächst.

Aus wellenmechanischen Betrachtungen ist die Form von $w(E)$ bekannt:

$$w(E) = C' \cdot e^{-\frac{b}{E}}, \tag{5}$$

wo C' und b Konstante sind.

Wir versuchen nun die physikalische Bedeutung von b zu ermitteln. Ist die Wahrscheinlichkeit proportional mit $e^{-\frac{b}{E}}$, so ist sie es ebenfalls mit $e^{-\frac{b-E}{E}}$, weil $e^{-\frac{b-E}{E}} = e \cdot e^{-\frac{b}{E}}$.

Dieser Ausdruck wird gleich 1, wenn E gleich b ist. Daraus folgt, daß b die molekulare Durchschlagsfestigkeit des Stoffes ist. Wäre E gleich b gemacht, so sollte der Stoff vollständig zusammenbrechen, eine Erscheinung, welche bisher nicht beobachtet war.

Aus (4) und (5) finden wir:

$$\sigma_{sp} = Ce^{a_1 t - \frac{a_3}{t}} + C_5 e^{a_1 t - \frac{b}{E}}.$$

Daraus ist nun der Strom ermittelbar. Ist die Spannung P, die Elektrodenentfernung δ, der Durchmesser der Plattenelektroden $2r$, so wird

$$\sigma = \frac{r^2\pi}{\delta}\,\sigma_{sp} = \frac{r^2\pi}{\delta}\left[Ce^{a_1 t - \frac{a_3}{t}} + C_5 e^{a_1 t - \frac{b}{E}}\right].$$

Zur Vereinfachung setzen wir $e^{a_1 t - \frac{a_3}{t}} \simeq C'' e^{a_4 t}$. Dann wird der Strom

$$J = P\sigma = P\frac{r^2\pi}{\delta}\left[C_6 e^{a_4 t} + C_6 e^{a_1 t - \frac{b}{E}}\right], \tag{6}$$

da $P = E\delta$

$$J = r^2 E\left[C_7 e^{a_4 t} + C_8 e^{a_1 t - \frac{b}{E}}\right].$$

Wir müssen noch die Temperatur eliminieren. Zwei Fälle müssen hier unterschieden werden, je nachdem δ klein oder groß gegenüber den anderen Abmessungen der Funkenstrecke ist.

1. δ sei groß.

Wir nehmen an, daß die Wärmeableitung nur durch den Isolierstoff erfolgen wird. Die abgegebene elektrische Leistung ist dann

$$Q = P^2\sigma = P^2\sigma_{sp}\frac{r^2\pi}{\delta}. \tag{7}$$

Der Wärmeableitungsvorgang ist im vorliegenden Falle wegen der Konvektionsströmungen sehr kompliziert. Wir werden uns daher mit einer einfachen, jedoch einigermaßen zutreffenden Annäherung begnügen, indem wir annehmen, daß

$$Q = C(t - t_0) \tag{8}$$

sei, wo der Faktor C eine Funktion der Wärmeleitungskonstante des betreffenden Stoffes und der räumlichen Anordnung ist, dessen Wert immer auf experimentellem Wege bestimmt werden kann. Im übrigen hat dieser Wert auf das Endergebnis keinen großen Einfluß.

Aus (7) und (8) folgt

$$t = \frac{1}{C} E^2 \delta r^2 \pi \sigma_{sp} + t_0. \tag{8'}$$

Ferner wissen wir, daß

$$J = P\sigma = E\delta\sigma_{sp}\frac{r^2\pi}{\delta}$$

$$= E\sigma_{sp} r^2 \pi, \tag{8''}$$

ist, d. h.

$$\sigma_{sp} = \frac{J}{r^2 \pi E},$$

$$t = \frac{1}{C} E J \delta + t_0.$$

Mit diesem Werte und mit $e^{a_4 t_0}$ als Konstante erhalten wir

$$J = r^2 E\left[C_9 e^{a_5 E J \delta} + C_{10} e^{a_6 E J \delta - \frac{b}{E}}\right]. \tag{I}$$

2. δ sei klein.

Die Wärmeableitung soll nun durch die Elektroden stattfinden, d. h.

$$Q = K_2 \cdot (t - t_0) \cdot r^2 \pi, \tag{10}$$

aber wie oben

$$Q = \delta E^2 \sigma_{sp} r^2 \pi \quad \text{und} \quad J = E\sigma_{sp} r^2 \pi \tag{8''}$$

aus (8'') und (10), wird

$$t = \frac{\delta E J}{r^2 \pi K_2} + t_0, \tag{9}$$

daraus

$$J = r^2 E\left[C_{11} e^{\frac{a_8 \delta E J}{r^2 K_2}} + C_{12} e^{\frac{a_7 \delta E J}{r^2 K_2} - \frac{b}{E}}\right]. \tag{I'}$$

Die Konstanten C_{11}, a_6, C_{12}, a_7 können sowohl rechnerisch, wie experimentell ermittelt werden. Den Wert von b können wir aber, wie schon gesagt, nur experimentell bestimmen.

Wir sehen, daß grundsätzlich eine einzige Stromspannungsmessung zur Bestimmung der Stromspannungsfunktion genügen müßte. Leider ist die Lösung der vorliegenden Gleichung in geschlossener Form nicht möglich. Wir müssen uns daher mit Annäherungen begnügen.

Der Strom besteht, wie wir sehen, aus zwei Teilen. Enthält der Isolierstoff keine Elektrolyte, so ist der erste Teil gleich 0.

In diesem Falle wird z. B. Gleichung (1'):

$$J = C_{12} E r^2 e^{a_7 \frac{\delta E J}{r^2 K_2} - \frac{b}{E}}. \tag{II}$$

Der Durchschlagspunkt wird auf der Charakteristik dort liegen, wo die Kurve eine senkrechte Tangente hat, oder

$$\frac{dJ}{dE} = \infty,$$

was wir bei Vertauschung von Abszisse und Ordinate auch

$$\frac{dE}{dJ} = 0$$

schreiben können.

Differenzieren wir (II) nach J

$$\frac{\partial (E,J)}{\partial J} = \frac{\partial}{\partial J}\left[C_{12} E r^2 e^{a_7 \frac{\delta E J}{r^2 K_2} - \frac{b}{E}} - J\right]$$

$$= C_{12} E r^2 e^{a_7 \frac{\delta E J}{r^2 K_2} - \frac{b}{E}} \cdot a_7 \frac{\delta E}{r^2 K_2} - 1$$

aus $\frac{\partial}{\partial J}(E, J) = 0$ und $f(E, J) = 0$, so bekommen wir

$$J = \frac{r^2 K_2}{a_7 \delta \cdot E}$$

und daraus:

$$E_{\max.} = \frac{b}{\log \frac{C_{12} a_7 \delta}{K_2} + 2 \log E_{\max.}}.$$

Diese Lösung ist nur eine implizite, weil $\log E_{\max.}$ im Nenner enthalten ist. Das ist aber ohne Bedeutung, weil wir wissen, daß $E_{\max.}$ meistens gleich 10^6 und 10^7 Volt/cm ist (für kleine Elektrodenentfernungen und extrem gereinigte Flüssigkeiten); so können wir den Fehler mittels der Regula Falsi beliebig vermindern.

Wir fassen nun die Ergebnisse obiger Erörterungen zusammen, und versuchen die Folgerungen festzustellen.

Die mit der Feldstärke anwachsende Leitfähigkeit der Isolierstoffe (das oben Gesagte ist auch auf feste Stoffe übertragbar) kann man durch Anwendung des Wahrscheinlichkeitsprinzips auf die statische Ionisation unmittelbar erklären.

Es wurde gezeigt, daß zwischen Vorstrom und Durchschlagsfestigkeit, wie es auch natürlich ist, ein enger Zusammenhang besteht.

Trifft diese Folgerung zu, so kann man die dielektrischen Festigkeitseigenschaften eines Isolierstoffes aus der Stromspannungscharakteristik beurteilen. Bei reinen Stoffen kann man die Durchschlagsspannung, wie oben, aus einer Formel berechnen, bei unreinen Stoffen ist die Größe der zu erwartenden Durchschlagsspannung aus der Form der Stromspannungskurve zu beurteilen.

Die Durchschlagsfeldstärke eines Stoffes, die Durchschlagsspannung einer gegebenen Anordnung, die eines gegebenen Isolators kann daher ohne Durchschlagsversuche annähernd bestimmt werden.

Man braucht sich nicht mit Stichproben begnügen, welche bei dem Durchschlagsversuche zugrunde gehen, sondern man kann die fertige Anordnung ohne ihre Zerstörung untersuchen.

Es mag noch ein Zahlenbeispiel angeführt werden.

Die Wärmeleitfähigkeitskonstante ist ungefähr

$$k = 10^{-1}\ \text{Watt/cm}^2\,\text{sec}^0.$$

Wie bekannt, ist

$$\sigma_\infty = 1 - 1000,$$
$$\eta = C_0 e^{-a_1 t},$$

wo $C_0 \simeq 10^{-2}$ und $a_1 = a_{10} \simeq 10^{-2}$,

$$\frac{\varrho}{M} \simeq 10^{-2},$$

wo ϱ die Dichte des betreffenden Stoffes und M dessen Molekulargewicht ist. Daraus folgt

$$C_{13} = \pi e^{a_4 t_0} C'' \frac{\varrho}{M} \frac{c_1}{C_0} e \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \cdot e \simeq 10\,\sigma_\infty,$$

weil $t_0 = 20^0$, d. h. $C_{13} = 10 - 1000$ (für dünnflüssige Kohlenwasserstoffe). Es soll in unserem Beispiele $= 100$ sein. b, die Coulombfeldstärke, ist 10^8 Volt/cm; δ sei z. B. 10^{-2} cm; r, der Elektrodenradius, sei 1 cm.

Aus Formel (II) berechnet sich dann

$$E_{\max.} = 3{,}6 \cdot 10^6\ \text{V/cm},$$
$$I_{\max.} = 0{,}268 \cdot 10^{-3}\ \text{A}.$$

Budapest, 26. September 1932.

(Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. I.

Vorbemerkung.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 3. Oktober 1932.)

Die Bedeutung der Diffusionsuntersuchungen zur Erforschung der Konstitution und des molekularen Mechanismus in Flüssigkeiten, insbesondere flüssigen Lösungen wird dargetan, die an die entsprechenden Meßmethoden zu stellenden Anforderungen werden präzisiert und über die in dieser Richtung sich bewegenden Arbeiten des Verfassers und seiner Mitarbeiter ein kurzer Überblick gegeben, die in den folgenden Mitteilungen dieser Reihe ihre Darstellung finden.

Die in der vorliegenden Reihe veröffentlichten Untersuchungen stellen Beiträge zur Klärung der Frage nach dem Mechanismus und den Gesetzmäßigkeiten der Diffusion in Flüssigkeiten dar und bezwecken, dadurch unsere derzeitige Kenntnis von der molekularen Konstitution der Flüssigkeiten, insbesondere der Lösungen, zu erweitern.

Daß das Studium der Diffusionsvorgänge ein besonders geeignetes Mittel zur Erforschung der molekularen Konstitution der Materie darstellt, hat die bisherige Entwicklung deutlich erwiesen[1]). So verdankt die kinetische Gastheorie den Begriff der freien Weglänge dem Bedürfnis nach der Erklärung der Diffusion in Gasgemischen. Dadurch, daß einerseits die Theorie der Diffusion in Gasgemischen unter verschiedenen Annahmen über den Mechanismus des Zusammenstoßes zwischen den Gasmolekülen weitgehend ausgearbeitet und andererseits geeignete Methoden zur quantitativen experimentellen Untersuchung der Gasdiffusion ersonnen wurden, ist es ermöglicht worden, durch den Vergleich der Versuchsresultate mit der Theorie zwischen den verschiedenen möglichen Stoßmechanismen zu entscheiden und die für die Zusammenstöße wirksamen Molekülradien zu berechnen. Ebenso läßt sich auf Grund der kinetischen Theorie der Festkörper unter Zugrundelegung bestimmter Annahmen über den Mechanismus des Platzwechsels der Atome im Kristallgitter eine Theorie der Diffusion in festen Körpern entwickeln und mit den Ergebnissen der Messungen

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung und Literaturzusammenstellung über das Gesamtgebiet der Diffusion stellt der Artikel des Verfassers „Diffusion ohne Scheidewände" im Handb. d. phys. u. techn. Mech., Bd. 7, dar (herausgegeben von Auerbach und Hort, Leipzig 1930).

mittels besonderer hierfür ausgearbeiteter Methoden vergleichen, wodurch sich die Möglichkeit bietet, über diesen Mechanismus Genaueres zu erfahren und quantitative Angaben, z. B. über die Bindungsenergien der Atome in den Kristallgittern, zu erlangen.

Obzwar sicherlich die Diffusion in Flüssigkeiten am längsten und eingehendsten experimentell untersucht worden ist, hat sie sich doch bisher für die Erforschung des molekularen Zustandes der Flüssigkeiten verhältnismäßig wenig fruchtbar erwiesen. Dies liegt vor allem daran, daß sich einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten außerordentlich viel größere Schwierigkeiten entgegenstellen als der kinetischen Theorie der Gase und der Festkörper. Nur der Spezialfall der sehr stark verdünnten Lösungen ist von der Theorie verhältnismäßig einfach zu erfassen. In der Tat gelang es, für solche Lösungen das von Fick[1]) auf empirischem Wege erstmalig abgeleitete Gesetz, wonach der Diffusionsstrom dem Konzentrationsgefälle proportional ist, theoretisch herzuleiten, und zwar sowohl für elektrisch neutrale Teilchen unter Zugrundelegung des van 't Hoffschen Gesetzes über den osmotischen Druck[2]), als auch für elektrisch geladene Teilchen unter Annahme vollständiger Dissoziation[3]). Für die Konstante in diesem Gesetz, den Diffusionskoeffizienten, gewinnt man so Ausdrücke, die die Teilchengröße und -ladung, die Viskosität des Lösungsmittels usw. enthalten. Da das Ficksche Gesetz dem Grundgesetz der Wärmeleitung formal äquivalent ist, konnte die wohlausgebildete analytische Theorie der Wärmeleitung unmittelbar auf die Diffusionstheorie übertragen werden[4]). Eine große Anzahl von Methoden wurde ersonnen, die es gestatten, durch Messungen an diffundierenden Lösungen unter Zugrundelegung dieser Diffusionstheorie Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die Durchführung dieser Methoden an zahlreichen Substanzen ergab die Richtigkeit der Theorie bei verdünnten Lösungen, und die ermittelten Diffusionskoeffizienten konnten dazu dienen, die Teilchengrößen gelöster Stoffe zu berechnen.

Geht man jedoch zu etwas konzentrierteren Lösungen über, dann versagen die oben angedeuteten theoretischen Ansätze wegen der nicht mehr zu vernachlässigenden Wechselwirkungen der gelösten Teilchen untereinander.

---

[1]) A. Fick, Pogg. Ann. **94**, 59, 1855.

[2]) W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **2**, 613, 1888; A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905.

[3]) W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **2**, 613, 1888; **4**, 129, 1889; M. Planck, Wied. Ann. **39**, 161, 1890.

[4]) Vgl. den Artikel „Wärmeleitung und Diffusion" des Verfassers in Frank-Mises, Differential- und Integralgleichungen der Physik, Bd. II. Braunschweig 1927.

ander und mit den Molekülen des Lösungsmittels, die zu Hydratation, Assoziation und Schwarmbildung Anlaß geben. Dies hat zur Folge, daß in solchen Lösungen das Ficksche Gesetz nicht mehr gelten kann, was nicht im Widerspruch zu der oben erwähnten experimentellen Fundierung desselben steht, die ja nur auf Grund sehr primitiver Messungen erfolgte. Die Proportionalität des Diffusionsstromes mit dem Konzentrationsgefälle erscheint demnach als erste Näherung eines komplizierteren funktionalen Zusammenhanges, der durch die Darstellung des Diffusionsstromes als Reihe nach Potenzen des Konzentrationsgefälles dargestellt werden kann, worin die Koeffizienten, deren erster dem gewöhnlichen „Diffusionskoeffizienten" entspricht, noch Funktionen der Konzentration sein können. Die Weiterbildung der kinetischen Theorie der Lösungen in das Gebiet der mäßigen Konzentrationen unter Berücksichtigung der Wechselwirkungskräfte, insbesondere durch Bjerrum, Debye und Hückel[1]) u. a., kann als Grundlage dazu dienen, das Diffusionsgesetz in höherer Näherung aufzustellen. Ein erster Anfang hierzu wird in der fünften Mitteilung dieser Reihe von K. Sitte gemacht, woran sich weitere Untersuchungen anschließen sollen.

Parallel hierzu müssen nun natürlich auch Untersuchungen gehen, die darauf abzielen, für bestimmte Substanzen die Gestalt des Diffusionsgesetzes, insbesondere die Abhängigkeit des „Diffusionskoeffizienten" von der Konzentration experimentell zu ermitteln. Obzwar ältere Untersuchungen das Bestehen einer solchen Abhängigkeit zweifellos festgestellt hatten, können sie doch nicht darauf Anspruch erheben, als Grundlage zur Aufstellung des Diffusionsgesetzes in konzentrierten Lösungen zu dienen und zwar deshalb, weil die benutzten Methoden fast ausnahmslos von vornherein die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes voraussetzen und die Autoren sich zumeist damit begnügten, aus ihren Versuchen Größen abzuleiten, die unter der fiktiven Gültigkeit dieses Gesetzes als Diffusionskoeffizienten erscheinen würden. Es muß daher die Anwendung von Methoden gefordert werden, die geeignet sind, die Gestalt des Diffusionsgesetzes aus den Versuchen wirklich herzuleiten. Da natürlich hierzu für jede untersuchte Substanz sehr viele Messungen erforderlich sind, muß weiterhin verlangt werden, daß diese Methoden die Möglichkeit bieten, die gestellte Aufgabe trotz des bekanntlich sehr langsamen Ablaufes der Diffusionsvorgänge in Flüssigkeiten in kurzer Zeit zu bewältigen.

[1]) N. Bjerrum, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **5**, 1926; E. Hückel, ebenda **3**. 1924.

Unter diesen Gesichtspunkten ist vom Verfasser die Forderung aufgestellt worden[1]), Mikromethoden zur Diffusionsmessung zu benutzen, bei denen der Diffusionsvorgang in mikroskopischen Dimensionen verfolgt wird, wodurch sich die Meßzeit sehr bedeutend verkürzen läßt, die bei den üblichen Makromethoden Tage, ja Wochen für eine einzige Messung beträgt. Das Prinzip wurde zunächst vom Verfasser[1]) zu einer für gefärbte Flüssigkeiten geeigneten praktischen Methode ausgebildet, die von ihm in Gemeinschaft mit Ullmann[2]) mit Erfolg verwendet wurde, um die Gestalt des Diffusionsgesetzes in konzentrierten Zuckerlösungen und die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration in verschiedenen Farbstofflösungen zu studieren und damit zur Kenntnis der molekularen Assoziation in solchen Lösungen beizutragen. Die Methode wurde fernerhin von Gicklhorn und Nistler[3]) apparativ durch die Konstruktion eines „Diffusionsmikroskops" vervollkommnet, das die Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in einer einzigen Meßreihe von der Dauer einer Stunde gestattet. Mit diesem Apparat hat Nistler[4]) ausgedehnte Messungen an Farbstofflösungen vorgenommen und damit wesentliche Beiträge zur Kenntnis der Dispersitätsveränderung solcher Lösungen mit der Konzentration, dem Alter usw. erbringen können[5]).

Das Bedürfnis, auch ungefärbte Lösungen auf diese Weise zu untersuchen, hat dazu geführt, daß Zuber[6]) auf Anregung des Verfassers eine hierfür geeignete Mikromethode ausgearbeitet hat, deren Brauchbarkeit in einer vorläufigen Apparatur durch Messungen an KCl-Lösungen sich aufs beste erwiesen hat. Das Prinzip dieser Methode diente zur Konstruktion eines besonderen Apparats, der in der zweiten Mitteilung dieser Reihe näher beschrieben wird. Mit diesem Apparat hat Zuber an wässerigen Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten eine Anzahl von Messungen angestellt; es ist ihm ferner mit Sitte gelungen, zur Auswertung derselben geeignete Rechenverfahren auszubilden, so daß es damit ermöglicht wurde, die Gestalt des Diffusionsgesetzes für diese Substanzen

[1]) R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 719, 1925; Koll.-ZS. **41**, 300, 1927.

[2]) E. Ullmann, ZS. f. Phys. **41**, 301, 1927; R. Fürth, u. E. Ullmann, Koll.-ZS. **41**, 304, 1927.

[3]) A. Nistler, Kolloidchem. Beihefte **28**, 296, 1929; Protoplasma **13**, 517, 1931.

[4]) A. Nistler, Kolloidchem. Beihefte **31**, 1, 1930.

[5]) Das biologisch-medizinisch wichtige Problem der Diffusion von Farbstoffen in Blutserum, Kammerwasser des Auges und anderen Körperflüssigkeiten wurde mit der ursprünglichen Anordnung des Verfassers bearbeitet von F. P. Fischer, Arch. f. Augenheilkunde **103**, 554, 1930; **105**, 431, 1932.

[6]) R. Zuber, Phys. ZS. **30**, 882, 1929.

zu ermitteln, worüber in der dritten und vierten Mitteilung dieser Reihe berichtet wird [1]).

Derzeit wird einerseits an der Vervollkommnung der Apparatur gearbeitet [2]), andererseits werden die Messungen auf eine Anzahl von anderen Substanzen, insbesondere auch nichtwässerige Lösungen ausgedehnt, um ein genügend großes und solides experimentelles Material zu sammeln, das geeignet ist, die bisher gemachten theoretischen Ansätze zu prüfen und der weiteren Entwicklung der Theorie der Flüssigkeiten bestimmte Wege zu weisen. Es ist zu hoffen, daß es so in absehbarer Zeit gelingen wird, auch über die molekularen Vorgänge in konzentrierteren Lösungen Näheres zu erfahren.

Prag, September 1932.

---

[1]) Weitere Untersuchungen mit derselben Apparatur wurden speziell in Hinblick auf bestimmte biologische Probleme durchgeführt von H. Süllmann, Protoplasma **13**, 546, 1931.

[2]) Der Apparat wird nach Abschluß dieser Versuche von der Firma Carl Zeiss, Jena, hergestellt und von da bezogen werden können.

(Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. II.

Über einen Mikrodiffusionsapparat für ungefärbte Flüssigkeiten.

Von **Rudolf Zuber** in Prag.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932.)

Es wird ein einfach zu handhabender Apparat zur Diffusionsmessung in ungefärbten Flüssigkeiten beschrieben, dessen Prinzip darin besteht, das Fortschreiten des einer bestimmten Konzentration zugehörigen Grenzwinkels der Totalreflexion mit der Zeit in mikroskopischen Dimensionen zu verfolgen. Der Apparat gestattet, in einer einzigen Meßreihe von etwa einer halben Stunde Dauer so viele Messungen anzustellen, daß auf ihrer Grundlage die Gestalt des Diffusionsgesetzes für die betreffende Substanz gewonnen werden kann.

§ 1. Prinzip der Methode. In einem Vortrag auf dem 5. deutschen Physikertag in Prag sowie in einer kurzen Mitteilung hierüber[1]) wurde eine neue Mikromethode zur Messung der Diffusion ungefärbter Substanzen angegeben, auf deren Grundlage der in der vorliegenden Mitteilung beschriebene Diffusionsapparat konstruiert wurde. Wir wiederholen im folgenden zunächst kurz das Prinzip der Methode.

Wie in der von Fürth eingeführten und von ihm und seinen Mitarbeitern weitergebildeten und verwendeten Methode zur Diffusionsmessung an gefärbten Flüssigkeiten[2]) beruht auch diese Methode darauf, das Fortschreiten einer bestimmten Konzentration bei freier Diffusion unter geeigneten Anfangs- und Randbedingungen in *mikroskopischen Dimensionen* zu verfolgen. Während dies bei der Fürthschen Methode auf kolorimetrischem Wege durch Vergleich der Farbtiefe mit der einer entsprechend verdünnten Vergleichslösung geschieht, wird hier das Fortschreiten des Grenzwinkels der Totalreflexion beobachtet, dessen Zusammenhang mit der Konzentration der Lösung durch entsprechende Eichversuche vorher bestimmt wird.

Die vertikale Diffusionskammer A, die durch einen horizontalen dünnen Schieber in zwei Hälften geteilt ist, sitzt auf einer Kathetenfläche des Prismas B, das auf einem mikrometrisch drehbaren Goniometertisch montiert ist (Fig. 1). Von einer Quecksilberdampflampe wird das durch ein geeignetes Filter monochromatisch gemachte Licht mittels der Linse L auf die

[1]) R. Zuber, Phys. ZS. **30**, 882, 1929.

[2]) Literatur siehe 1. Mitteilung dieser Reihe. ZS. f. Phys. **79**, 275, 1932.

punktförmige Blende des Kollimators konzentriert, aus dem es als paralleles Bündel auf die Hypothenusenfläche des Prismas fällt. Die Schmalseite der Kammer ist mattiert und wird mit dem schwach vergrößernden Mikroskop O beobachtet.

Zu Beginn des Versuchs wird die untere Kammerhälfte mit der zu untersuchenden Lösung, die obere mit dem Lösungsmittel gefüllt. Nach dem Herausziehen des Schiebers diffundieren beide Flüssigkeiten ineinander und das Gesichtsfeld bietet das Bild der Fig. 2, bestehend aus einem hellen und einem dunklen Teil, die durch eine gekrümmte Linie getrennt erscheinen, die sich im Verlauf der Diffusion allmählich (im Mikroskop gesehen) nach

Fig. 1.

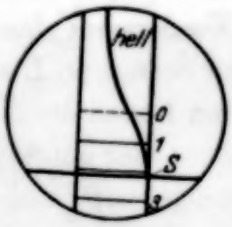


Fig. 2.

oben verschiebt. Die Stelle S dieser Linie liegt offenbar in jenem Niveau der Kammer, in dem bei der gewählten Goniometerstellung die Konzentration der Lösung gerade so groß ist, daß das Licht auf die Fläche B unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion auffällt und daher streifend längs B aus der beobachteten Fläche austritt. Das Fortschreiten dieses Punktes S mit der Zeit wird gemessen.

§ 2. Beschreibung des Apparats. Nachdem die in der zitierten Arbeit beschriebenen Vorversuche die Brauchbarkeit der Methode bewiesen hatten, wurde versucht, auf ihrer Basis einen handlichen Apparat zu konstruieren, der sich auf einem handelsüblichen Mikroskop montieren läßt und mit dem sich mühelos eine sehr große Anzahl von Messungen in kurzer Zeit ausführen lassen. Der im folgenden beschriebene Apparat scheint in der Tat die an ihn gestellten Ansprüche vollauf zu befriedigen, wie die in dieser und den

folgenden Mitteilungen wiedergegebenen Resultate beweisen[1]). Die Fig. 3 gibt eine Totalansicht, Fig. 4 eine Teilansicht der Apparatur, Fig. 5 ist ein Längsschnitt durch dieselbe, die Fig. 6 bis 8 stellen Schnitte durch einzelne ihrer Bestandteile dar, Fig. 9 ist eine axonometrische Zeichnung des Prismas mit der Kammer und Fig. 10 ihr Grundriß.

Der Hauptbestandteil der ganzen Anordnung ist, wie schon erwähnt, das Prisma mit der aufgekitteten Diffusionskammer. Es kamen im Verlauf der angestellten Messungen drei verschiedene rechtwinklige Prismen zur Verwendung, die nach unseren Angaben von der Firma Zeiss, Jena geschliffen wurden[2]). Sie hatten die folgenden Abmessungen: I. $a = 8{,}5$ mm, $b = 19$ mm, $h = 25$ mm; II. $a = 9{,}5$ mm, $b = 19$ mm, $h = 10$ mm; III. $a = 10$ mm, $b = 13{,}5$ mm, $h = 25$ mm. Auf der Kathetenfläche B des Prismas Pr (Fig. 9 und 10) sind die aus einem planparallelen mikroskopischen Objektträger von etwa 1 mm Dicke ausgeschnittenen Platten D_1 und D_2 aufgekittet, die die Dicke der Diffusionskammer bestimmen, auf der Kathetenfläche A das außen mattierte Deckglas E, das die dem Beobachter zugewendete Seitenwand der Kammer bildet. Die Hinterwand der Kammer ist der zwischen E und D_1 bzw. D_2 befindliche Teil der Prismenfläche B, die Vorderwand das Deckglas F, das auf die Platten D_1 und D_2 gekittet ist und dessen an E stoßende Kante mit E durch Kitt dicht verbunden ist. Den Boden der Kammer bildet die planparallele Glasplatte G, auf der das Prisma, der untere Rand des Deckglases E und die untere Kante von F dicht aufgekittet sind. Die Diffusionskammer hatte eine Breite von 7 mm, eine Höhe von 25 mm und eine Tiefe von 1 mm. Der Spalt zwischen D_1 und D_2 bildet die Führung für den Schieber S und muß so gewählt werden, daß sich der Schieber darin ohne Schwierigkeit bewegen läßt, aber doch so genau hineinpaßt, daß durch den Spalt keine Flüssigkeit austreten kann. Überdies muß dieser Spalt genau parallel zur Grundplatte sein. Der bei eingeschobenem Schieber abgeteilte Teil der Kammer hat eine Höhe von 10 mm. Selbstverständlich müssen die senkrechten Begrenzungsflächen der Kammer auf G und S genau normal stehen. Als Kittmittel wurde in der Regel Picein verwendet, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß sich das Kittmittel gleichmäßig über die zu verbindenden Flächen verteilt.

---

[1]) Ein dem beschriebenen im wesentlichen gleicher Apparat, der in den Werkstätten der Firma C. Zeiss, Jena, hergestellt wurde, wird derzeit von uns erprobt und später von dieser Firma in den Handel gebracht werden.

[2]) Für die kostenlose Herstellung eines dieser Prismen sind wir der Firma C. Zeiss, Jena zu Danke verpflichtet.

Als Material für den Schieber kommen verschiedene Stoffe: Glas, Celluloid, Stahlblech, Platinblech usw. in Betracht. Im allgemeinen

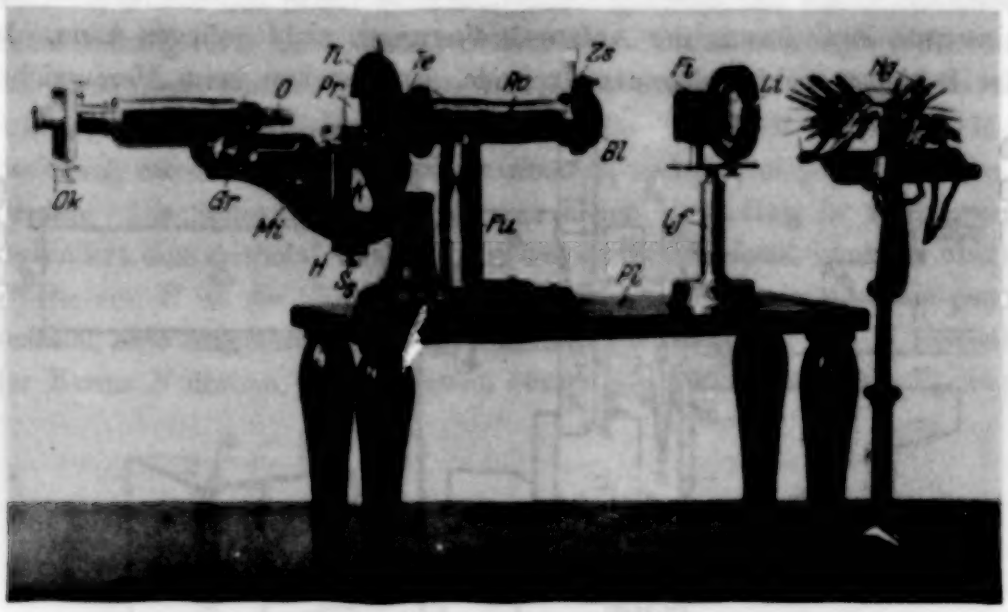


Fig. 3.

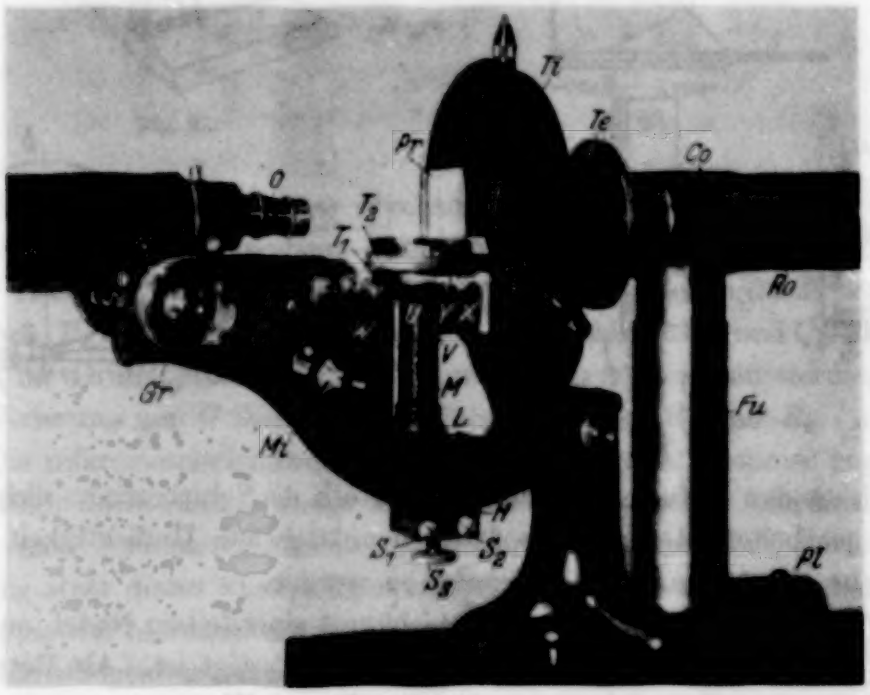


Fig. 4.

wurde mit Celluloidschiebern von etwa 0,1 mm Dicke gearbeitet, die aus einem Celluloidfilm ausgeschnitten wurden. Auf die Herstellung des

Schiebers ist besondere Sorgfalt zu verwenden, da von seiner Beschaffenheit der Versuchsausfall ganz wesentlich abhängt. Ein nicht genau eingepaßter Schieber trennt die beiden Teile der Kammer nicht vollkommen, so daß eine gute Realisierung der Anfangsbedingungen nicht gelingen kann. Ist der Schieber nicht vollkommen gerade, so entstehen beim Herausziehen

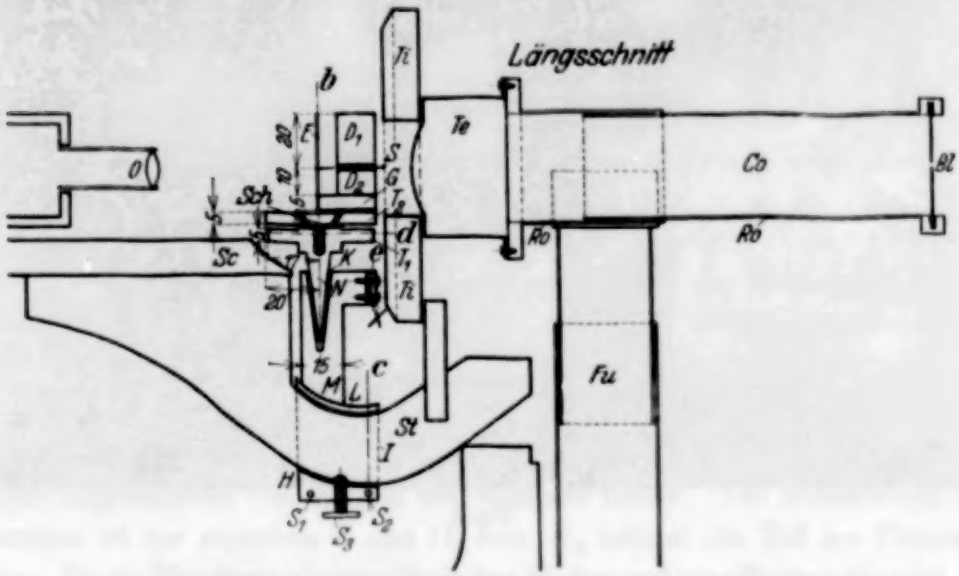


Fig. 5.

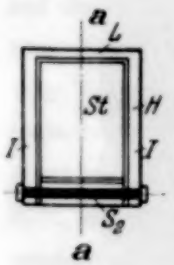


Fig. 6.

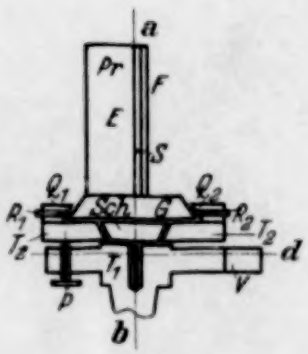


Fig. 7.

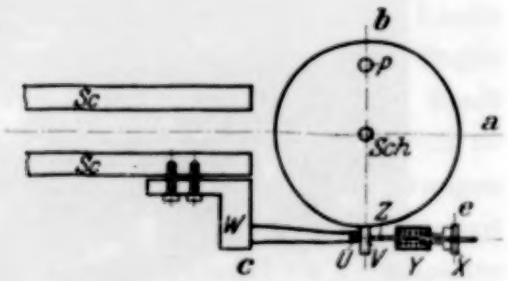


Fig. 8.

Wirbel, die den Diffusionsprozeß stören. Falls die Schieberrinne nicht ganz exakt gearbeitet ist, kann die dadurch entstehende Undichtigkeit durch schwaches Einfetten der Rinne behoben werden.

Das Reinigen der Kammer geschieht mit einer feinen Nadel, an deren umgebogenen Ende ein kleiner Wattebausch befestigt ist. Als Putzmittel wurden Aceton, Benzol, Alkohol und destilliertes Wasser verwendet. Das Füllen und Entleeren der Kammer erfolgt mit dünn ausgezogenen Glaspipetten mit einer Gummihülse am oberen Ende, wie sie zum Füllen von Füllfedern Verwendung finden.

Der Kammerhalter K (Fig. 4 und 5) wurde so konstruiert, daß er sich auf einem Mikroskopstativ unter geringfügiger Verletzung desselben montieren läßt. Es wurde das Stativ BCA von Zeiss gewählt, das mit horizontaler Tubusstellung verwendet wurde und von dem die Beleuchtungsvorrichtung mit Kondensor, Blende und Spiegel entfernt worden war. Die Haltevorrichtung H (Detailansicht Fig. 6) umfaßt das Stativ St mit den beiden Backen I, die durch die beiden Schrauben S_1 und S_2 fest gegen St gepreßt werden. Die Schraube S_3, die in eine kleine Vertiefung in St eingreift, verhindert eine seitliche Verschiebung des Kammerhalters. Auf der oberen Fläche von H ist die Säule M befestigt, die so justiert ist, daß sie genau vertikal, also senkrecht zum Tubus des Mikroskops steht. In M läßt sich der Konus N drehen, der an seinem oberen Ende das Tischchen T_1 trägt.

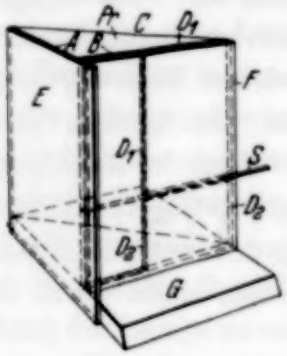


Fig. 9.

Fig. 10.

Auf diesem ruht ein zweites Tischchen T_2, das sich gegen T_1 um die Schraube *Sch* mit konischem Kopf als Achse verdrehen läßt (Fig. 7). Beide Tischchen lassen sich gegeneinander durch Anziehen der Schraube P fixieren. T_2 trägt an seiner Oberseite die zwei Schienen Q_1 und Q_2, zwischen denen die Grundplatte G der Diffusionskammer verschoben werden kann. Zur Fixierung von G dienen die zwei Schräubchen R_1 und R_2.

Die mikrometrische Drehung und Einstellung der Kammer gegen das einfallende Lichtbündel erfolgt nicht, wie in der ersten Anordnung, mit Hilfe eines Goniometerteilkreises, vielmehr wird in der vorliegenden Ausführung statt dieses kostspieligen und umständlich zu bedienenden Teiles der Apparatur hierzu direkt die Mikrometerschraube *Mi* der Feinverstellung des Mikroskoptubus verwendet. Durch diese wird nämlich bei dem verwendeten Stativtyp die Schiene *Sc* mit Hilfe eines Zahnradgetriebes in ihrer Längsrichtung verschoben, während der Tubus selbst in der Schiene *Sc* durch Drehen der Grobeinstellungsschraube *Gr* mittels Zahnstange und Trieb verschiebbar ist. An dem Ende von *Sc* ist (Fig. 8) mit zwei Schrauben der

Winkel *W* befestigt. Die aus einem Stahlstück bestehende, vorne abgerundete Nase *U* von *W* stößt gegen einen Fortsatz *V* des Tischchens T_1. An der Säule *M* ist ferner das Winkelstück *X* mit zwei Schrauben befestigt, das als Träger für den Stift *Z* dient, der durch die Spiralfeder *Y* von der anderen Seite so gegen den Fortsatz *V* drückt, daß er stets fest an *U* angepreßt wird. Dreht man nun die Mikrometerschraube *Mi*, so verschiebt sich *Sc* und damit auch die Nase *U*, wodurch sich das Tischchen T_1 und somit auch das Prisma um die Achse des Konus *N* dreht.

Bei den aus der Fig. 5 ersichtlichen Maßen entsprach der Drehung der Mikrometerschraube um einen Skalenteil der in 50 Teile geteilten Trommel eine Drehung des Prismas um etwa 20 Bogensekunden. Da für die Diffusionsversuche insgesamt nur Drehungen um Bruchteile eines Bogengrades in Betracht kommen, kann man die Verdrehungen den zu den Skalenteilen von *Mi* proportionalen Verschiebungen von *Sc* ohne weiteres ebenfalls proportional setzen. Die Genauigkeit der Ablesung reicht für den in Frage stehenden Zweck vollkommen aus. Die geringe Verschiebung des Mikroskopobjektivs *O* gegen die Kammer infolge der Betätigung von *Mi* macht bei der schwachen verwendeten Vergrößerung fast nichts aus; sie könnte übrigens, falls sie sich bei Messungen über ein großes Konzentrationsintervall doch bemerkbar machen sollte, leicht durch Betätigung der Schraube *Gr* kompensiert werden.

Als Objektiv *O* wurde ein schwach vergrößerndes System mit großem freiem Objektabstand (ungefähr 3 cm) verwendet, das mit dem benutzten Okular zusammen eine Vergrößerung von ungefähr 25fach linear ergab. Als Okular diente, wie bei der früheren Anordnung und wie bei der ursprünglichen Fürthschen Methode, ein Zeisssches Okularschraubenmikrometer *Ok* mit horizontalgestellter Strichmarke, in das zur besseren Orientierung noch ein Okularmikrometer eingelegt ist.

Zur Herstellung des parallelen Bündels, das auf die Kammer bzw. auf die Hypothenusenfläche *C* des Prismas *Pr* auffallen soll, dient der Kollimator *Co*. Er besteht aus einem ausziehbaren Metallrohr *Ro* (Fig. 5), das an dem einen Ende ein Objektiv *Te* und an dem anderen Ende eine Blende *Bl* trägt und auf dem ebenfalls aus einem ausziehbaren Metallrohr *Fu* bestehenden Fuß in horizontaler Lage befestigt ist. Als Objektiv muß, um das ganze Gesichtsfeld mit parallelem Licht zu versorgen, ein gut korrigiertes System mit großer Öffnung verwendet werden. In der vorliegenden Apparatur diente hierzu ein Zeisscher Tessar mit dem Öffnungsverhältnis 1 : 4,5 und der Brennweite 15 cm. Der Fuß *Fu* ist auf der gemeinsamen Grundplatte *Pl* zusammen mit dem Mikroskop fest montiert, derart, daß sich

die Vorderfront des Objektivs *Te* in die Öffnung des vertikal stehenden Mikroskoptisches *Ti* einlegt und die Achse von *Ro* mit der Mikroskopachse zusammenfällt. Auf der Blendenseite von *Ro* wurde die, wie oben erwähnt, vom Mikroskop abgenommene Beleuchtungsvorrichtung *Bl* desselben (ohne Kondensor) in geeigneter Weise befestigt. Die darin enthaltene Irisblende konnte so als Blende variabler Öffnung verwendet werden, die überdies durch Betätigung der entsprechenden Schraube *Zs* exzentrisch zur Rohrachse gestellt werden konnte (Fig. 3).

Als Lichtquelle für das monochromatische Licht diente, wie in der ersten Anordnung, eine Quecksilberdampflampe *Hg* aus Quarz der Firma Heraeus, deren Leuchtrohr axial zur Apparatur gestellt war. Ihr Licht wird durch eine Sammellinse *Li* auf die Blendenöffnung konzentriert, nachdem es ein Filter *Fi* durchsetzt hat, das aus dem Linienspektrum der Hg-Lampe das Licht aller Linien bis auf eine einzige absorbiert. Es wurde ein von der Firma Zeiss in den Handel gebrachtes Filter verwendet, das nur das Licht der grünen Quecksilberlinie 5461 Å hindurchläßt. Linse und Filter sind auf einem gemeinsamen Stativ *Lf* montiert, das ebenfalls auf der Grundplatte *Pl* gegen die übrige Apparatur unbeweglich befestigt ist. Die Quecksilberdampflampe ist in einem Gehäuse mit Glasfenster eingeschlossen (in der Fig. 3 entfernt), um den Beobachter vor der Wirkung der Strahlung der Lampe zu schützen und falsches Licht von der Apparatur fernzuhalten. Um allzustarke Erhitzung der Lampe bei längerdauernder Beobachtung zu vermeiden, wird sie während des Betriebes durch einen Ventilator (Fön) angeblasen, dessen Rohr durch eine Öffnung in dem Gehäuse eingeführt ist.

§ 3. Handhabung des Apparates. Es möge nun die Handhabung des Apparates kurz beschrieben werden. Zunächst hat man dafür zu sorgen, daß die Lichtquelle, die Sammellinse *Li* mit dem Filter, der Kollimator und der Mikroskoptubus genau gegeneinander zentriert sind und die Blende *Bl* in der Brennebene des Objektivs *Te* steht. Sodann wird das Prisma mit der Kammer zwischen den Schienen *Q* des Tischchens T_2 nach Lüftung der Schrauben *R* so lange verschoben, bis die zu beobachtende Fläche *E* der Kammer durch die Drehachse des Kammerhalters genau halbiert wird, was man durch Einstellen des Mikroskops auf diese Fläche und Drehen von T_2 nach Lüftung der Schraube *P* leicht erzielt. In dieser Stellung wird die Kammer durch Anziehen der Schrauben *R* fixiert. Nun wird die Fläche *E* senkrecht auf die Mikroskopachse eingestellt und das Tischchen T_2 mittels der Schraube *P* in dieser Stellung festgehalten. Schiebt man nun den Schieber in die Kammer ein und stellt das Mikroskop bei Benutzung

eines gewöhnlichen Okulars statt des Okularschraubenmikrometers durch Betätigung der Grobeinstellung des Tubus *Gr* auf die Vorderfläche der Kammer scharf ein, so soll das Bild des Schiebers im Querschnitt als dünner, das Gesichtsfeld ungefähr in der Mitte horizontal durchziehender Balken erscheinen, falls die Höhe des Kammerhalters *K* und der Grundplatte *G* richtig bemessen war.

Die Prismenwinkel sind von vornherein so gewählt, daß bei der Füllung der Kammer mit destilliertem Wasser und bei dem gegebenen Brechungsquotienten des Prismenglases das in der Achsenrichtung auf das Prisma fallende Licht an der Grenzfläche *B* zwischen Prisma und Kammer unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion auftrifft, also aus der Kammer streifend senkrecht zu *E* austritt (Fig. 10), wenn *E* senkrecht auf der Achse steht, also so justiert ist, wie es oben beschrieben wurde. Ist diese Bedingung nicht erfüllt oder wünscht man die Diffusion in anderen Flüssigkeiten als Wasser zu messen, dann muß das parallele Lichtbündel auf die Prismenfläche schief gegen die Achse auffallen, was man durch exzentrische Einstellung der Irisblende in *Bl* mittels der Schraube *Zs* am Kollimator bewirken kann. Man füllt die Kammer mit der Diffusionsflüssigkeit und betätigt die Schraube *Zs* so lange, bis die beobachtete Fläche *E* der Kammer gerade nicht mehr erhellt erscheint.

Nachdem so die Apparatur justiert ist, geht man zur Eichung über, die für jede zu untersuchende Lösung (bzw. jedes Flüssigkeitsgemisch) eigens durchzuführen ist und in derselben Weise erfolgt, wie in der ersten Mitteilung beschrieben wurde. Man stellt sich eine Reihe von Konzentrationen der Lösung her und füllt sie der Reihe nach (bei geöffnetem Schieber) in die Kammer ein. Man sieht dann im allgemeinen jedesmal zunächst das Gesichtsfeld zum Teil beleuchtet, zum Teil dunkel, wobei die scharfe Grenzlinie zwischen Hell und Dunkel die Fläche *E* vertikal durchschneidet. Man dreht nun an der Mikrometerschraube *Mi* so lange, bis diese Grenze mit der einen Kante der Kammer genau zusammenfällt, das Gesichtsfeld also gerade vollkommen dunkel geworden ist und das Licht daher an dieser Kante streifend austritt und liest die Stellung an der Trommel der Mikrometerschraube ab. Man erhält so für jede Konzentration eine zugehörige Mikrometerstellung und kann danach eine Eichkurve zeichnen, aus der man umgekehrt zu jeder Mikrometerstellung diejenige Konzentration unmittelbar ablesen kann, bei der das Licht in der betreffenden Stellung der Kammer aus ihr streifend austritt. Die Eichkurven sind in der Regel in der verlangten Genauigkeit gerade Linien.

Nach dieser Eichung kann nun mit den eigentlichen Diffusionsmessungen begonnen werden. Man füllt, nachdem die Kammer sorgfältig gereinigt ist, in den unteren Teil derselben bei geöffnetem Schieber die Lösung mit bestimmter Ausgangskonzentration c_0, schiebt den Schieber ein, entfernt den Überschuß von Flüssigkeit aus der oberen Hälfte mit der Pipette, spült einigemal mit reinem Lösungsmittel aus und entfernt dieses schließlich sorgfältig. Hierauf füllt man den oberen Teil der Kammer entweder mit dem reinen Lösungsmittel oder mit einer zweiten, aber stets *kleineren* Konzentration c_0', da in der Diffusionssäule stets das spezifische Gewicht mit der Höhe abnehmen muß, wenn nicht turbulente Strömung in ihr eintreten soll.

Nachdem man sich durch Beobachtung mit dem gewöhnlichen Okular nochmals überzeugt hat, daß die Kammer richtig gefüllt und justiert ist, setzt man das Okularschraubenmikrometer ein, stellt die Marke desselben auf den unteren Rand des Schieberbildes ein und liest die Stellung an der Trommel des Mikrometers ab, die als Nullpunkt für die ganze Meßreihe zu gelten hat. Nun wird der Schieber mit mäßiger Geschwindigkeit und gleichmäßig herausgezogen[1]) und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Hierauf wird an *Mi* ein bestimmter Prismenwinkel eingestellt und die Marke in *Ok* so lange verschoben, bis sie durch den Punkt *S* der Grenze zwischen Hell und Dunkel im Gesichtsfeld (Fig. 2) hindurchgeht; in diesem Augenblick wird die Uhr und danach die Stellung an der Trommel von *Ok* abgelesen. Nun stellt man an *Mi* einen zweiten Prismenwinkel ein, stellt wieder die Marke von *Mi* auf die Spitze *S* und liest die Uhr und die Stellung von *Ok* ab. Man verfährt so im allgemeinen für eine Reihe von sechs bis acht verschiedenen Prismenwinkeln, worauf man zur Ausgangsstellung zurückkehrt und dieselbe Reihe nochmals durchläuft. Der Vorgang wird so oft wiederholt als es möglich ist, d. h. bis die Spitze *S* aus dem Gesichtsfeld verschwunden ist. Es wird bei einiger Übung möglich sein, fünf bis sechs Reihen innerhalb eines Diffusionsablaufes in einer Zeit von etwa einer halben Stunde zu messen, also alle 40 sec etwa eine Ablesung zu machen.

§ 4. Darstellung der Beobachtungen. Zur Auswertung der Beobachtungen entnimmt man zunächst der Eichtabelle für jede der gewählten Prismenstellungen die zugehörige Konzentration *c*. Die bei diesen Prismenstellungen gemachten Ablesungen an *Ok*, bezogen auf den vorher bestimmten

[1]) Das Herausziehen des Schiebers mit der Hand läßt sich durch Benutzung einer entsprechenden elektromagnetischen Vorrichtung vermeiden, wie sie von Ullmann bei seinen Messungen, ZS. f. Phys. **41**, 301, 1927, benutzt wurde. Doch sind damit keine wesentlichen Vorteile verbunden.

Nullpunkt, ergeben die Höhen x über dem Schieberniveau, in denen zu den gleichzeitig abgelesenen Zeiten t in der Kammer gerade die zugehörige Konzentration c geherrscht hat. Selbstverständlich hat man, um aus den Ablesungen an *Ok* die Höhen x in Zentimeter zu erhalten, vorher zu bestimmen, welchem objektiven Höhenunterschied am Orte der Kammer ein Skalenteil der Mikrometertrommel entspricht, indem man an die Stelle der Kammer ein Objektmikrometer gibt.

Man erhält so zu jedem untersuchten c eine Reihe zusammengehöriger Werte von x und t, die man am besten in einem Diagramm aufträgt, in dem als Abszissen $\sqrt{t}$ und als Ordinaten x verwendet sind. Das Ergebnis des Diffusionsversuchs erscheint dann in diesem Diagramm als eine Kurvenschar, von der jede einzelne Kurve das Fortschreiten der zugehörigen Konzentration mit der Zeit anschaulich wiedergibt. In der eingangs zitierten Arbeit des Verfassers ist ein solches Diagramm als Fig. 3 wiedergegeben, bei dem die einzelnen Kurven Gerade durch den Koordinatensprung sind. In den folgenden Mitteilungen werden die Verfahren entwickelt, die dazu dienen, um aus einem solchen Diagramm das Diffusionsgesetz für die betreffende Substanz bzw. die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration abzuleiten, und auf eine Anzahl von untersuchten Stoffen angewendet.

Prag, im Juni 1930.

(Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. III.

Diffusionsmessungen an elektrisch neutralen Flüssigkeitsgemischen und Lösungen.

Von **Rudolf Zuber** in Prag.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932.)

Es wird gezeigt, daß die mit dem Mikrodiffusionsapparat des Verfassers untersuchten Lösungen dem Boltzmannschen Diffusionsgesetz gehorchen, und ein numerisches Verfahren entwickelt, um aus den Meßdaten mit möglichst geringem Fehler die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration zu ermitteln. Die Methode wird auf die vom Verfasser untersuchten wässerigen Lösungen von Zucker, Harnstoff, Glycerin und Formamid angewendet. Aus den Ergebnissen lassen sich Schlüsse auf die Teilchengröße in diesen Lösungen und ihre Abhängigkeit von der Konzentration ziehen.

§ 1. Auswertungsverfahren nach dem Fickschen Gesetz. In der vorangehenden Mitteilung dieser Reihe wurde über die Konstruktion eines Mikrodiffusionsapparates für ungefärbte Flüssigkeiten berichtet. Mit diesem Apparat wurden nun an einer Reihe von elektrisch neutralen und elektrolytischen Flüssigkeiten Diffusionsmessungen ausgeführt; über die ersteren soll in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden. Wir entwickeln zunächst die Theorie der Auswertung der Meßergebnisse, die in der in § 5 der vorangegangenen Mitteilung geschilderten Form vorliegen mögen.

Wir nehmen zunächst an, daß der Diffusionsvorgang durch das Ficksche Gesetz[1]) bestimmt werde, das die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c \tag{1}$$

zur Folge hat, worin der Diffusionskoeffizient D eine Konstante ist. Die Integration dieser Gleichung wurde für den in unserer Apparatur vorliegenden Fall, wo c nur von einer Koordinate x abhängt, wo sie sich also auf

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1a}$$

[1]) Vgl. die erste Mitteilung dieser Reihe. ZS. f. Phys. **79**, 275, 1932.

reduziert, von Fürth[1]) vorgenommen. Für kurze Versuchszeiten, wo die Komplikation durch die Randbedingungen noch keine Rolle spielt, ergibt sich hieraus für D der Ausdruck

$$D = \frac{x^2}{t} \frac{1}{4\left[\varphi^*\left(1 - \frac{2}{v}\right)\right]^2}, \tag{2}$$

worin φ^* die Umkehrfunktion der Gaußschen Fehlerfunktion bedeutet, x die vom Schieber aus gerechnete Höhe, in der sich in der Kammer zur Zeit t die Konzentration c befindet, wenn für $t = 0$ in der unteren Kammerhälfte die Konzentration c_1 und in der oberen die Konzentration c_2 herrschte, und v die „Verdünnung" $v = c_1 - c_2/c - c_2$ bezeichnet.

Es ist also

$$D = \frac{x^2}{t} \cdot f(v), \tag{3}$$

worin für jedes v die entsprechenden Werte von $f(v)$ aus der Tabelle 1 einzusetzen sind.

Tabelle 1.

v	$f(v)$	v	$f(v)$
2,5	7,7	16	0,212
3	2,7	20	0,185
3,5	1,54	25	0,163
4	1,099	32	0,144
5	0,709	40	0,130
6	0,532	48	0,121
7	0,435	64	0,1075
8	0,379	80	0,099
10	0,302	128	0,085
12	0,262	160	0,080

Da der Diffusionskoeffizient von der Temperatur abhängig ist, müssen strenggenommen alle Messungen, auf die die Formel (3) anzuwenden ist, bei der gleichen Temperatur, z. B. 18° C, ausgeführt sein. Ist dies nicht der Fall, so kann man die Reduktion auf die Normaltemperatur vornehmen, indem man die Einsteinsche Formel

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \tag{4}$$

[1]) R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 719, 1925.

heranzieht, die für genügend große gelöste Teilchen richtig ist und gemäß der ceteris paribus der Diffusionskoeffizient sich mit der absoluten Temperatur T nach Maßgabe des Faktors T/η ändert[1]), worin η die Viskosität des Lösungsmittels ist. Man wird diesen Korrektionsfaktor unbedenklich auch für molekular gelöste Teilchen anwenden können.

Gemäß (3) ist für gegebenes c bzw. v offenbar x zu $\sqrt{t}$ proportional, so daß unter der Voraussetzung der Gültigkeit von (1) mit konstantem D die Kurven des Auswertungsdiagramms eines Diffusionsversuchs mit unserem Apparat gerade Linien durch den Koordinatenursprung sein müssen, wovon am Schlusse der vorhergehenden Mitteilung Erwähnung getan wurde. Umgekehrt kann man aber jedenfalls aus der Tatsache, daß diese Kurvenschar eine geradlinige ist, nicht schließen, daß das Gesetz (1) mit konstantem D gilt.

In der Tat ergaben die Diagramme sämtlicher in dieser und der folgenden Mitteilung diskutierten Messungen durchwegs gerade Linien, so daß also für die untersuchten Substanzen in dem gemessenen Konzentrationsbereich das $x-\sqrt{t}$-Gesetz streng gilt. Versucht man jedoch andererseits durch Entnahme von $x/\sqrt{t}$ aus einem solchen Diagramm und Einsetzen in die Formel (3) D zu berechnen, so findet man im allgemeinen für jedes c einen anderen Wert, was der Voraussetzung der Konstanz von D widerspricht. Diese Tatsachen wurden zum ersten Male von Fürth und Ullmann[2]) an gefärbten Lösungen erkannt und in neuerer Zeit von Gerlach und Münter[3]) bestätigt.

§ 2. Auswertungsverfahren nach dem Boltzmannschen Gesetz. Aus den dargelegten Gründen darf demnach das Ficksche Gesetz auf die Diffusion der untersuchten Flüssigkeiten im allgemeinen nicht angewendet werden, und es erhebt sich die Frage, welches Gesetz an seine Stelle zu setzen ist. Es liegt nahe, zu versuchen, ob man mit der Annahme auskommt, die Proportionalität des Diffusionsstromes mit dem Konzentrationsgefälle beizubehalten und bloß den Proportionalitätsfaktor, den Diffusionskoeffizienten, als unbekannte Funktion der Konzentration anzusetzen. Ein solches Gesetz ist von Boltzmann[4]) zur Grundlage theoretischer Be-

[1]) Für Wasser als Lösungsmittel findet man eine Tabelle dieser Korrektionsfaktoren bei A. Nistler, Kolloidchem. Beihefte **28**, 296, 1929.

[2]) E. Ullmann, ZS. f. Phys. **41**, 301, 1927; R. Fürth u. E. Ullmann, Kolloid-ZS. **41**, 304, 1927.

[3]) B. Gerlach, Ann. d. Phys. **10**, 437, 1931; E. Münter, Ann. d. Phys. **11**, 558, 1931.

[4]) L. Boltzmann, Wied. Ann. **53**, 959, 1894.

trachtungen gemacht worden; es führt statt auf die Differentialgleichung (1) auf die „Boltzmannsche Gleichung“

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c), \tag{5}$$

die im eindimensionalen Fall in

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{5a}$$

übergeht.

Bereits von Boltzmann[1]) wurde gezeigt, daß die Differentialgleichung (5a) für die hier vorliegenden Anfangsbedingungen durch den Ansatz befriedigt wird, daß c eine Funktion von $x/\sqrt{t}$ allein ist, woraus unmittelbar folgt, daß x und $\sqrt{t}$ einander für jedes konstante c proportional sind, die beobachtete Gseetzmäßigkeit also in der Tat der zugrunde gelegten Annahme entspricht. Auf Grund dieses Ansatzes läßt sich nun leicht aus (5a) eine Formel ableiten, mit deren Hilfe es möglich ist, aus den Beobachtungen die unbekannte Funktion $D(c)$ zu ermitteln.

Führt man in die Gleichung (5a) als neue unabhängige Veränderliche die Größe $y = x/\sqrt{t}$ ein, so geht sie über in

$$-\frac{dc}{dy}\cdot\frac{y}{2} = \frac{d}{dy}\left(D\frac{dc}{dy}\right).$$

Durch Integration folgt hieraus sofort

$$D = -\frac{1}{2}\frac{dy}{dc}\int_{\infty}^{y} y\frac{dc}{dy}\,dy = -\frac{1}{2}\frac{dy}{dc}\int_{c_2}^{c} y\,dc. \tag{6}$$

Für das Folgende ist es besser, statt c den reziproken Wert der Verdünnung v

$$w = \frac{c - c_2}{c_1 - c_2}$$

einzuführen. Statt (6) ergibt sich dann

$$D(w) = -\frac{1}{2}\frac{dy}{dw}\int_{0}^{w} y\,dw. \tag{6a}$$

Die Gleichung (6a) könnte man nun schon benutzen, um auf numerischem oder graphischem Wege aus dem Diagramm einer Diffusionsmeßserie D als Funktion von w und damit von c zu bestimmen. Da nämlich jede Gerade

[1]) L. Boltzmann, Wied. Ann. **53**, 959, 1894.

aus der Geradenschar dieses Diagramms einem gemessenen c zugehört, und da ferner die Richtungskonstante dieser Geraden mit dem zu diesem c gehörigen y identisch ist, kann man in einem Koordinatensystem eine Anzahl zusammengehöriger Werte von w und y zeichnen und sie zu einer Kurve interpolieren, die die Funktion $y(w)$ darstellt. Aus ihr kann man nun für jedes w die Werte von $\frac{dy}{dw}$ und $\int_0^w y\,dw$ entnehmen und durch Einsetzen derselben in die Formel (6a) D als Funktion von w ermitteln.

Das hier geschilderte Verfahren leidet an dem Mangel, daß sich die Größen dy/dw aus der Kurve $y(w)$ nur sehr ungenau bestimmen lassen und daher die Funktion $D(w)$ nur mit beträchtlicher Ungenauigkeit zu erhalten ist. Es läßt sich aber leicht eine Darstellung für D ableiten, die diese Mängel in weit geringerem Grade aufweist, wenn man davon ausgeht, daß die Abweichungen vom Fickschen Gesetz nicht zu groß sind und daß für große Verdünnungen dieses Gesetz streng gilt. Auf die Berechtigung dieser Annahme kommen wir weiter unten zurück.

Wir gehen zunächst von der Fiktion aus, als ob das Ficksche Gesetz gültig wäre, und berechnen demnach mittels der Formel (3) aus den Beobachtungen D als Funktion von v. Durch Extrapolation auf die Konzentration $c = c_2\,(v = \infty)$ erhält man hieraus den Wert D_0 von D, der zu $v = \infty$ oder $w = 0$ gehört und der gemäß dem Obigen streng richtig sein soll. Mit diesem D_0 berechnen wir nun aus der Formel (3) zu jedem gemessenen w einen zugehörigen Wert y_0, der beobachtet worden wäre, wenn D unabhängig von w stets den Wert D_0 besäße. Die Differenz

$$z = y_0 - y \tag{7}$$

ist nach unserer Annahme klein gegen y. Führen wir dieses z statt y in die Gleichung (6a) ein, so geht diese über in

$$D = -\frac{1}{2}\left(\frac{dy_0}{dw} - \frac{dz}{dw}\right)\int_0^w (y_0 - z)\,dw$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{dy_0}{dw}\int_0^w y_0\,dw + \frac{1}{2}\frac{dz}{dw}\int_0^w y_0\,dw + \frac{1}{2}\frac{dy_0}{dw}\int_0^w z\,dw - \frac{1}{2}\frac{dz}{dw}\int_0^w z\,dw. \tag{8}$$

Die Gleichung (6) gilt natürlich auch für die ideale Verteilung der y. Der zugehörige Diffusionskoeffizient ist D_0, also

$$D_0 = -\frac{1}{2}\frac{dy_0}{dw}\int_0^w y_0\,dw. \tag{6b}$$

Andererseits folgt aus Gleichung (2)

$$\frac{d\,y_0}{d\,w} = \frac{1}{\frac{d\,w}{d\,y_0}} = -2\sqrt{D_0\pi}\,e^{\frac{y_0^2}{4\,D_0}} = -2\sqrt{D_0\pi}\,e^{\psi^{*2}} \tag{9}$$

und aus (6b) und (9) schließlich noch

$$\int_0^w y_0\,d\,w = \sqrt{\frac{D_0}{\pi}}\,e^{-\psi^{*2}}. \tag{9a}$$

Wir erhalten daher für D endlich den Ausdruck

$$D = D_0 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{D_0}{\pi}}\,e^{-\psi^{*2}}\,\frac{d\,z}{d\,w} - \sqrt{\pi D_0}\,e^{\psi^{*2}}\int_0^w z\,d\,w - \frac{1}{2}\,\frac{d\,z}{d\,w}\int_0^w z\,d\,w, \tag{10}$$

worin die Funktion ψ^* an der Stelle $(1 - 2/v) = (1 - 2\,w)$ zu nehmen ist.

Die Formel (10) kann nun an Stelle von (6a) dazu dienen, auf Grund der Beobachtungen die Funktion $D\,(w)$ zu bestimmen, da hierzu nur die numerische oder graphische Berechnung der Größen dz/dw und $\int_0^w z\,dw$ erforderlich ist, die wegen der angenommenen Kleinheit von z gegen y nur als Korrektionsgrößen in die Formel eingehen und für deren Berechnung daher nur eine mäßige Genauigkeit erforderlich ist.

Unter Umständen ist es auch bei Gültigkeit der Boltzmannschen an Stelle der Fickschen Gleichung möglich, die Auswertung der Versuchsergebnisse mit Hilfe der Formel (3) durchzuführen. Dies wird speziell dann gestattet sein, wenn die Ausgangskonzentrationen c_1 und c_2 voneinander nicht allzusehr verschieden sind, so daß sich in dem untersuchten Konzentrationsintervall D nur wenig verändert. Insbesondere wird man also stets bei sehr verdünnten Lösungen, die gegen das reine Lösungsmittel diffundieren, unbedenklich nach Formel (3) rechnen können[1]). Ein einfaches Kriterium dafür, ob man auch in konzentrierteren Lösungen bei diesem Verfahren bleiben kann, ergibt sich, wenn man die Fortschreitung derselben Konzentrationen bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen mißt; folgen aus den verschiedenen so erhaltenen Versuchsreihen durch Anwendung der Formel (3) innerhalb der Versuchsgenauigkeit die gleichen Werte bei den gleichen Werten von c, so ist das Verfahren zweifellos zulässig.

[1]) Bei den in der 1. Mitteilung zitierten Untersuchungen von Fürth, Ullmann und Nistler an sehr verdünnten Farbstofflösungen konnte demnach auch mit Recht stets das einfachere Auswertungsverfahren angewendet werden.

§ 3. Resultate an Harnstoff und Zucker. Wir gehen nun an die Diskussion der Messungen selbst heran. Es wurden durchwegs Substanzen untersucht, deren Mischungsverhältnis in weiten Grenzen variabel ist, um einen möglichst großen Konzentrationsbereich zur Ermittlung des wahren Diffusionsgesetzes zur Verfügung zu haben. Es waren dies die Lösungen von Zucker (Saccharose) und Harnstoff (Carbamid) in Wasser, deren Sättigung sehr hoch liegt, und die Mischungen bzw. gegenseitigen Lösungen von Glycerin und Formamid einerseits und Wasser andererseits, die in jedem Mischungsverhältnis auftreten können.

Die Messungsergebnisse an Harnstoff und Zucker (gewöhnlichen Handelspräparaten) wurden mittels der Formel (3) ausgewertet. Es wurden für jeden der beiden Stoffe drei Versuchsreihen, und zwar zwei mit einer Ausgangskonzentration von 40 % (40 g Substanz auf 100 cm³ Wasser) und eine mit einer Ausgangskonzentration von 20 % gegen reines Wasser ausgeführt. Die entsprechenden D-Werte sind in den Spalten 2, 3 und 4 der Tabelle 2 und 3 in CGS-Einheiten (cm²/sec) angeführt, während die erste Spalte die

Tabelle 2. Harnstoff.

c	$c_0 = 40\,\%$ $T = 30^0$ C	$c_0 = 40\,\%$ $T = 29^0$ C	$c_0 = 20\,\%$ $T = 26{,}6^0$ C	$\overline{D} \cdot 10^6$	$\overline{a} \cdot 10^8$
%	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$		
0,125	—	13,6	13,5	13,6	1,47
0,25	15,2	14,3	15,4	15,0	1,31
0,5	15,8	15,7	16,6	16,0	1,25
1,0	16,0	16,0	16,9	16,3	1,22
2,0	16,8	16,2	16,7	16,6	1,19
3,0	15,5	15,1	15,4	15,4	1,28
5,0	14,4	13,8	13,4	13,9	1,43
6,0	13,95	13,4	—	13,7	1,45
8,0	14,0	13,0	—	13,5	1,47
10,0	14,4	12,8	—	13,6	1,47

Tabelle 3. Zucker.

c	$c_0 = 40\,\%$ $T = 24^0$ C	$c_0 = 40\,\%$ $T = 24^0$ C	$c_0 = 20\,\%$ $T = 23{,}8^0$ C	$\overline{D} \cdot 10^6$	$\overline{a} \cdot 10^8$
%	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$		
0,15	5,51	5,67	5,90	5,69	3,47
0,3	5,72	5,58	5,89	5,73	3,46
0,6	5,38	5,15	5,60	5,38	3,61
1,2	5,65	5,55	6,26	5,82	3,41
2,5	5,23	5,32	6,00	5,52	3,59
4,0	5,30	4,95	5,70	5,31	3,73
6,0	4,80	4,31	5,20	4,84	4,20
10,0	3,97	3,90	—	3,93	5,02
12,0	3,94	2,90	—	3,42	5,37

gemessenen Konzentrationen enthält. Wie man sieht, stimmen die Werte in allen drei Spalten für jedes c innerhalb der Fehlergrenzen überein, so daß gemäß § 2 die Berechtigung für das angewandte Auswertungsverfahren erhellt. Die fünfte Spalte enthält die Mittelwerte aus den Spalten 2, 3 und 4 und die sechste Spalte die hieraus durch Anwendung der Einsteinschen Formel (4) berechneten Teilchenradien der gelösten Stoffe in Zentimetern. Die in den Tabellen angegebenen Temperaturen sind diejenigen, bei denen die Messungen ausgeführt worden sind, die angegebenen D-Werte

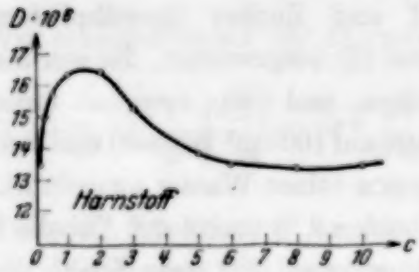


Fig. 1.

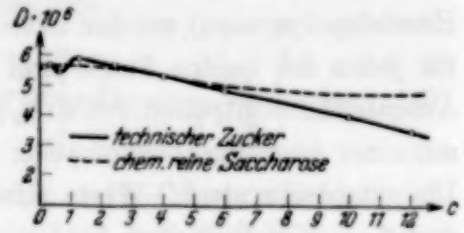


Fig. 2.

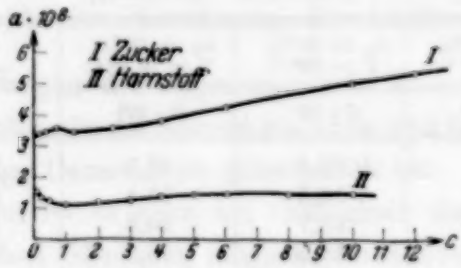


Fig. 3.

jedoch sind gemäß § 1 bereits auf die Normaltemperatur von 18° C reduziert.

Die graphische Darstellung der Diffusionskoeffizienten als Funktionen der Konzentration geben die Fig. 1 und 2, während die Fig. 3 die Teilchenradien als Funktion von c darstellt. In die Fig. 2 wurde auch noch als gestrichelte Kurve das Resultat einer Diffusionsmessung an chemisch reiner Saccharose eingezeichnet, die mit derselben Apparatur von H. Süllmann[1]) ausgeführt worden ist. Die Abweichung meiner Kurve bei kleinen Konzentrationen (Auftreten eines Buckels) dürfte auf den Einfluß der Verunreinigungen des Handelspräparates zurückzuführen sein, die Abweichungen bei großen Konzentrationen dürften auf Messungenauigkeiten beruhen, die sich um so mehr bemerkbar machen, je kleiner die untersuchten

[1]) H. Süllmann, Protoplasma **13**, 546, 1931.

Verdünnungen sind. Eine Reihe anderer Zuckerarten wurde ebenfalls von Süllmann untersucht; die Resultate sind in der zitierten Arbeit diskutiert.

Sowohl die von mir als auch die von Süllmann untersuchten Zuckerlösungen zeigen eine beträchtliche Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration, ebenso die Harnstofflösung oberhalb von 1,5%. Man wird kaum fehlgehen, wenn man diesen Verlauf auf eine mit wachsender Konzentration zunehmende Assoziation der gelösten Moleküle zu größeren Teilchen zurückführt, eine aus der Lösungstheorie geläufige Erscheinung. Besonders deutlich wird dies durch die Fig. 3 illustriert. Das Anwachsen von D beim Harnstoff bei kleinen Konzentrationen dürfte nicht so einfach zu erklären sein und könnte vielleicht auf einer mit steigender Konzentration zurückgehenden Wechselwirkung der Harnstoffmoleküle mit den Wassermolekülen, z. B. einer abnehmenden Hydratation der ersteren beruhen.

Messungen an konzentrierten Zuckerlösungen hat schon früher Ullmann[1]) mit der Fürthschen Methode durchgeführt, wobei, da diese nur für gefärbte Lösungen zu brauchen ist, statt des reinen Zuckers eine kolloidale Zuckereisenverbindung, sogenannter Eisenzucker, verwendet worden war. Die Messungen Ullmanns ergaben bei den größten untersuchten Konzentrationen starke Abweichungen vom $x - \sqrt{t}$-Gesetz, also eine noch stärkere Abweichung des Diffusionsgesetzes vom Fickschen Gesetz, als es das Boltzmannsche darstellt. Es gelang, die Beobachtungen durch ein Diffusionsgesetz darzustellen, in dem der Diffusionsstrom als quadratische Funktion des Konzentrationsgefälles erscheint. Der Koeffizient des linearen Gliedes, der dem gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten entspricht, zeigte beim Übergang von einer 10%igen zu einer 18%igen Lösung eine Abnahme von $5{,}45 \cdot 10^{-6}$ bis auf $3{,}95 \cdot 10^{-6}$, was größenordnungsmäßig mit den von uns gefundenen Werten befriedigend übereinstimmt. Die Abweichungen vom Boltzmannschen Gesetz machen sich bei den hier untersuchten Konzentrationen noch nicht bemerkbar.

§ 4. Resultate an Glycerin und Formamid. Die Messungen an Glycerin-Wasser- und Formamid-Wassergemischen wurden mit einer Reihe von Ausgangskonzentrationen c_1 bzw. c_2 ausgeführt, die zwischen den extremen Werten des Mischungsverhältnisses lagen. Es konnte jedoch hierbei bloß das Fortschreiten von Konzentrationen unter etwa 30% beobachtet werden, da darüber hinaus keine Totalreflexion mehr eintritt. (Der Brechungsquotient dieser Lösungen ist größer als der des verwendeten Prismenglases.)

[1]) E. Ullmann, ZS. f. Phys. **41**, 310, 1927.

Tabelle 4. Glycerin.

c	50 : 0	88 : 0	25 : 0	50 : 6,25	88 : 12,5
	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
0,8	11,4	10,7	12,3	—	—
1,6	10,8	9,6	12,2	—	—
3,1	9,9	9,2	11,8	—	—
6,25	8,8	8,1	11,4	—	—
7,0	—	—	—	10,5	—
7,5	—	—	—	10,2	—
8,0	—	—	—	9,9	—
9,4	7,5	7,8	—	10,0	—
12,5	6,1	6,7	—	8,7	—
13,5	—	—	—	—	9,7
15,0	—	6,2	—	—	8,5
16,5	—	—	—	—	8,1
20,0	—	6,3	—	—	6,9
25,0	—	4,8	—	—	5,2

Tabelle 5. Formamid.

c	49 : 0	98 : 0	24,5 : 0	98 : 12,3
	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
0,4	—	—	19,2	—
0,8	20,5	18,7	20,0	—
1,6	20,8	—	20,9	—
3,1	19,9	18,6	20,0	—
6,1	20,8	17,1	20,2	—
9,2	22,4	17,6	—	—
12,3	21,5	15,7	—	—
13,1	—	—	—	21,7
13,2	—	—	—	19,4
15,4	21,1	15,0	—	17,5
18,4	—	—	—	16,9
24,5	—	11,7	—	15,5
27,6	—	11,4	—	15,6

In den Tabellen 4 und 5 sind die Diffusionskoeffizienten, wie sie sich aus den gemessenen Werten unter der Annahme der Gültigkeit der Fickschen Differentialgleichung ergeben, eingetragen. Der Kürze halber wurden nur die Mittelwerte aus mehreren Messungen (zwei bis drei Versuche), die immer unter den gleichen Versuchsbedingungen, also gleichen Ausgangskonzentrationen für Lösung und Lösungsmittel, angestellt wurden, angegeben. In dem Kopf der Tabellen sind die Ausgangskonzentrationen vermerkt. Die angeschriebenen Diffusionskoeffizienten sind schon auf die Normaltemperatur von 18° C reduziert. Die in einer Zeile stehenden Zahlen beziehen sich immer auf jene Konzentration, die am Anfang der Zeile steht. Es sei nochmals erwähnt, daß die in den beiden Tabellen angegebenen

Diffusionskoeffizienten nicht die wahren Diffusionskoeffizienten von Glycerin und Formamid gegen Wasser sind, sondern diejenigen Werte, die man aus den Meßresultaten gewinnt, wenn man der Berechnung die Ficksche Differentialgleichung zugrunde legt. In den Fig. 4 und 5 sind diese Werte graphisch dargestellt. Die bei den einzelnen Kurven angegebenen Parameter bedeuten das Verhältnis der Ausgangskonzentrationen zueinander. Die Kreuze in der Fig. 5 sind die Bildpunkte des Diffusionskoeffizienten bei einem Verhältnis 24,5 : 0 der Ausgangskonzentrationen.

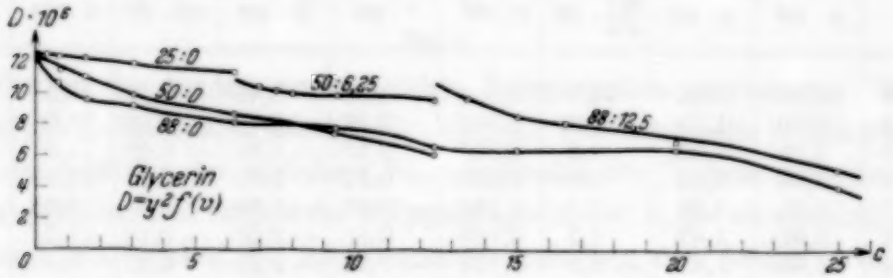


Fig. 4.

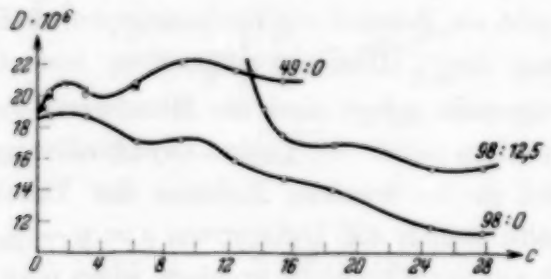


Fig. 5.

Aus den Figuren ist ohne weiteres zu ersehen, wie mangelhaft die Beschreibung des Diffusionsvorganges durch die Ficksche Differentialgleichung ist. Wäre die Beschreibung vollkommen, so müßten die einzelnen Kurven innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen. Dies ist bei den hier wiedergegebenen Resultaten keineswegs der Fall. Als Grenzgesetz für große Verdünnungen bleibt das Ficksche Gesetz aber doch in Kraft. Auch diese Behauptung läßt sich aus den Figuren leicht ablesen: Alle Bildkurven der scheinbaren Diffusionskoeffizienten für dieselbe Ausgangskonzentration c_2 (Konzentration des Lösungsmittels) schneiden sich in einem Punkt, dem Bildpunkt des dieser Konzentration c_2 entsprechenden wahren Diffusionskoeffizienten. Auch zeigen die Kurven in der Nähe dieses Punktes einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Abweichungen der einzelnen Kurven in diesen Bereichen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Um den Gesamtverlauf der Funktion $D(c)$ zu ermitteln, müssen wir in den vorliegenden Fällen auf die Boltzmannsche Gleichung zurückgreifen. Zur Auswertung benutzen wir das in § 3 entwickelte Näherungsverfahren, was sicherlich gestattet ist, da, wie aus den Figuren ersichtlich ist, die Abweichung der gezeichneten Kurven von den entsprechenden Horizontalen nicht sehr groß ist, die Abweichungen vom Fickschen Gesetz also ebenfalls nicht groß sind.

Tabelle 6. Glycerin. 88 : 0.

w	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	$\frac{dz}{dw} \cdot 10^3$	$f \cdot 10^3$	$I \cdot 10^6$	$II \cdot 10^6$	$III \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$a \cdot 10^8$
0,009	10,95	0,96	74,5	0,004	4,50	— 0,45	— 0,16	16,5	1,22
0,018	9,26	1,35	20,6	0,015	2,27	— 0,84	— 0,02	14,0	1,43
0,035	7,75	1,32	1,3	0,037	0,25	— 1,21	— 0,02	11,6	1,71
0,071	5,93	1,48	0,5	0,088	0,17	— 1,62	— 0,02	11,1	1,79
0,107	4,91	1,36	— 0,1	0,139	— 0,05	— 1,89	0,01	10,65	1,87
0,142	3,92	1,47	1,5	0,189	0,85	— 2,08	— 0,14	11,2	1,77
0,171	3,36	1,43	— 3,0	0,231	— 1,91	— 2,28	0,35	8,8	2,26
0,227	2,66	1,10	— 3,0	0,302	— 2,26	— 2,51	0,45	8,3	2,36
0,285	1,77	1,09	— 1,9	0,365	— 1,61	— 2,71	0,34	8,6	2,31

Die Tabelle 6 gibt als Beispiel ein Rechnungsprotokoll wieder, das sich auf die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Glycerin bezieht. Der Auswertung zugrunde gelegt sind die Mittelwerte von $y = x/\sqrt{t}$ aus drei Diffusionsversuchen einer 88%igen Glycerinlösung gegen Wasser. Diese Werte y sind in der zweiten Kolonne der Tabelle 6 eingetragen. In der dritten Spalte stehen die Differenzen $z = y - y_0$. Dabei sind y_0 jene Werte, die sich aus der Formel (3) ergeben, wenn man für D immer den Wert des Diffusionskoeffizienten für unendlich große Verdünnung, also für die Konzentration des Lösungsmittels einsetzt. Durch Extrapolation aus den Kurven der Fig. 4 ergibt sich hierfür der Wert

$$D_0 = 12{,}6 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^2/sec}.$$

In der Fig. 6 ist die Funktion $z(w)$ graphisch dargestellt.

Um den Diffusionskoeffizienten nach der Formel (10) berechnen zu können, müssen wir noch dz/dw und $f = \int_0^w z\,dw$ $(w = c/c_0)$ bestimmen. Da die Abweichung z klein ist gegen y, so wird jetzt zur Bestimmung dieser beiden Werte eine numerische Methode ausreichen. Wie die Fig. 6 zeigt, wurde die Kurve durch einen Polygonzug approximiert. Dabei kann angenommen werden, daß für eine unendlich große Verdünnung das Ficksche Gesetz streng gilt und daher für $w = 0$ auch $z = 0$ ist. Andererseits ist bei unseren Anfangsbedingungen für $w = {}^1/_2$ $y = 0$ und $y_0 = 0$ und

daher $z = 0$. Es sei aber an dieser Stelle gleich erwähnt, daß dem ersten und letzten Wert des nach dieser Methode ermittelten Diffusionskoeffizienten ein geringeres Wahrscheinlichkeitsgewicht zukommt als den übrigen Werten. In der vierten Spalte der Tabelle 6 sind für unseren Fall die Werte von dz/dw angegeben. Sie wurden als das arithmetische Mittel des Richtungs-

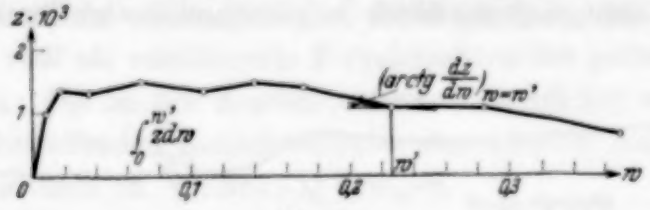


Fig. 6.

koeffizienten der beiden angrenzenden Polygonseiten gewonnen. Die in der fünften Kolonne stehenden Zahlen sind die Flächeninhalte f. Sie wurden durch die Addition der einzelnen Flächeninhalte der Trapeze zwischen den Ordinaten zweier Eckpunkte des Polygonzuges in Fig. 6, der sie verbindenden Seite und des Stückes der Abszissenachse zwischen den beiden Ordinaten berechnet. In den nächsten Spalten sind die Werte der einzelnen Summanden der Formel (10) angegeben, dabei bedeutet

$$\mathrm{I} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{D_0}{\pi}}\, e^{-\frac{w^2}{4}}\,\frac{dz}{dw},$$

$$\mathrm{II} = -\sqrt{\pi D_0}\, e^{\frac{w^2}{4}} \int_0^w z\, dw,$$

$$\mathrm{III} = -\frac{1}{2}\,\frac{dz}{dw}\int_0^w z\, dw.$$

In der vorletzten Spalte der Tabelle 6 stehen die Werte von D, wie sie sich aus der Formel (10) ergeben. Die Übereinstimmung mit den erwarteten Werten ist eine überraschend gute. Die Bildkurve (Fig. 7) des Diffusionskoeffizienten schmiegt sich den nach unseren früheren Überlegungen richtigen Teilen der Bildkurven des nach dem Fickschen Gesetz ermittelten Diffusionskoeffizienten innerhalb der Meßfehler vollkommen an. Wir sind daher berechtigt, bei diesen Konzentrationen die Boltzmannsche Gleichung als den den Diffusionsprozeß beschreibenden analytischen Ausdruck zu betrachten. Gleichzeitig haben wir an diesen Beispielen die Güte der Näherungsformeln (10) bewiesen.

Dieselbe Berechnung wurde nun auf die übrigen in der Tabelle 4 angeführten Ausgangskonzentrationen der Glycerin-Wassergemische und auf die in der Tabelle 5 enthaltenen Meßresultate an Formamid angewendet

Die Resultate dieser Berechnung sind für die Ausgangskonzentrationen 98 und 49 % Formamid gegen Wasser in der Tabelle 7 enthalten. Die zugehörige Fig. 8 stellt die Bildkurve des wahren Diffusionskoeffizienten als Funktion von c für Formamid dar. Die Kurve ist durch die mit 0 bezeichneten Punkte, die zur Ausgangskonzentration 98 : 0 gehören, hindurchgelegt. Man sieht, daß die durch × gekennzeichneten Punkte, die zu den

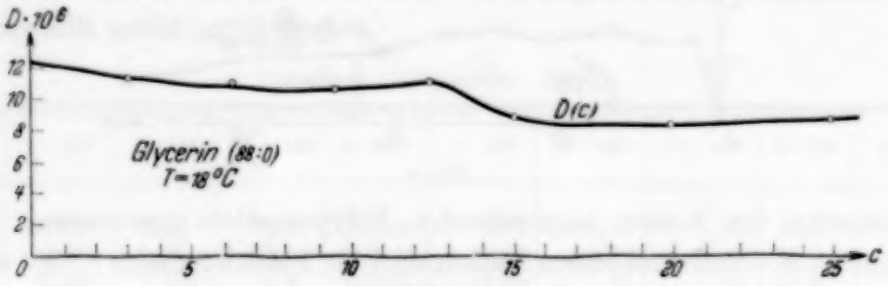


Fig. 7.

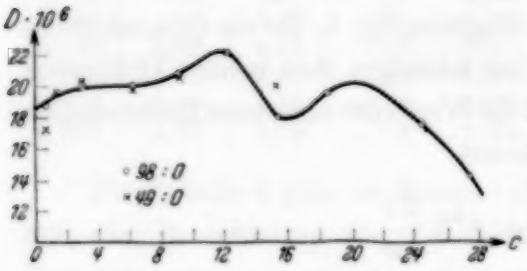


Fig. 8.

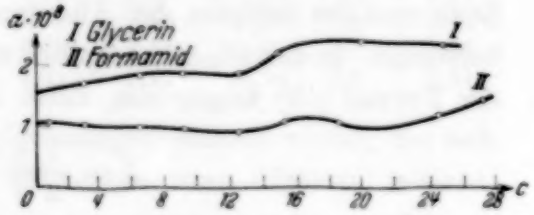


Fig. 9.

Messungen mit der Ausgangskonzentration 49 : 0 gehören, um diese Kurve innerhalb der Fehlergrenzen unregelmäßig gestreut sind. Dasselbe gilt für die nicht eigens angeführten Endwerte der Berechnung aus den übrigen gemessenen Ausgangskonzentrationen von Glycerin und Formamid. Man sieht ferner, daß sich auch die Kurve der Fig. 8 den nach unseren früheren Überlegungen richtigen Teilen der Bildkurven der Fig. 5 innerhalb der Meßfehler anschmiegt.

Tabelle 7. Formamid.

c	49 : 0	98 : 0	98 : 0
	$D \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	$a \cdot 10^6$
0,8	16,7	18,5	1,07
1,6	20,2	—	—
3,1	21,0	20,0	0,99
6,1	18,4	20,0	0,99
9,2	20,1	20,9	0,95
12,3	22,2	22,2	0,89
15,4	21,4	18,0	1,10
18,4	—	19,7	1,01
24,5	—	17,3	1,15
27,6	—	14,0	1,43

In den letzten Kolonnen der Tabelle 6 und 7 und in der Fig. 9 sind noch die aus der Einsteinschen Formel (4) berechneten Teilchenradien für Glycerin und Formamid angegeben. Wenn auch die absoluten Werte wegen der in diesen Dimensionen sicherlich nicht mehr streng gültigen Einsteinschen Formel keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben, dürfte doch das allmähliche Ansteigen der Teilchenradien mit wachsender Konzentration reell als zunehmende Polymerisation der gelösten Moleküle zu deuten sein. Die in den Kurven auftretenden Buckel wird man mit dem bei den betreffenden Konzentrationen einsetzenden Auftreten neuer Polymerisationsstufen in Verbindung bringen.

Prag, März 1931.

Nachtrag. Wie in der ersten Mitteilung dieser Reihe erwähnt ist, gibt es in der älteren Literatur trotz zahlreicher Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet so gut wie gar keine Untersuchungen, die sich mit den unsrigen in Parallele setzen lassen und für eine bestimmte Stoffkombination die Gestalt des Diffusionsgesetzes und die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration festzustellen suchen.

Seit dem Abschluß der vorliegenden Arbeit sind auf Anregung von R. Gans von dessen Mitarbeitern B. Gerlach, E. Münter und G. Franke[1]) durchgeführte Untersuchungen erschienen, die die Gültigkeit des Boltzmannschen Diffusionsgesetzes bei der Diffusion von verschiedenen Alkoholen gegen Wasser und bei verschiedenen organischen Flüssigkeitsgemischen feststellten und die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration für diese Stoffe ermittelten. Von den beiden verwendeten Verfahren ist das eine ein mechanisches, das sogenannte Schwimmerverfahren, das auf eine Idee von W. Thomson zurückgeht, und das andere ein optisches Verfahren, das auf den Methoden von Wiener und Lamm beruht[2]). Dem äußeren Habitus nach sind die von den genannten Autoren erhaltenen Kurven den unsrigen ähnlich und werden von ihnen auch auf ähnliche Weise gedeutet. Leider scheinen die neueren von Franke erhaltenen Resultate mit den früheren von Gerlach und Münter nicht übereinzustimmen, was wohl auf eine Unvollkommenheit der benutzten Methoden zurückzuführen sein dürfte, denen gegenüber die von uns verwendete den Vorteil größerer Störungsfreiheit und weit kürzerer Beobachtungszeiten hat.

[1]) B. Gerlach, Ann. d. Phys. **10**, 437, 1931; E. Münter, ebenda **11**, 558, 1931; G. Franke, ebenda **14**, 675, 1932.

[2]) Vgl. die Literaturzusammenstellung in dem Artikel von R. Fürth in Handb. d. phys. u. techn. Mech. herausgegeben von Auerbach und Hort, Bd. VII, Leipzig 1930.

(Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten IV.

Diffusionsmessungen an Elektrolytlösungen.

Von **Rudolf Zuber** und **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932.)

Mit dem Mikrodiffusionsapparat von Zuber wird die Diffusion wässeriger Lösungen einiger Alkalihalogenide untersucht und festgestellt, daß sie dem Boltzmannschen Diffusionsgesetz gehorcht, wofür auch eine theoretische Begründung gegeben wird. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration wird nach einer in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Methode auf graphischem Wege vorgenommen. Es zeigt sich, daß bei allen untersuchten Elektrolyten D mit steigender Konzentration zunächst ab-, dann wieder zunimmt; überdies weisen die Kurven an bestimmten Stellen charakteristische Buckel auf. Der gefundene Verlauf läßt sich auf Grund der Bornschen Theorie der Ionenbeweglichkeit und der Bjerrumschen Theorie der Ionenassoziation deuten.

§ 1. Theorie der Auswertung der Messungen. Die in der zweiten Mitteilung dieser Reihe beschriebene Mikromethode zur Diffusionsmessung an ungefärbten Substanzen ist infolge der kurzen Beobachtungszeiten, der guten Meßgenauigkeit und vor allem dadurch, daß sie einen nahezu unbegrenzten Konzentrationsbereich auszumessen gestattet, außerordentlich geeignet, den Diffusionsvorgang auch an Elektrolyten zu studieren. Die Hauptfrage, die hier zu entscheiden ist, ist die nach dem Gültigkeitsbereich der Nernstschen Formel für den Diffusionskoeffizienten binärer Elektrolyten

$$D_0 = 2kT\frac{UV}{U+V}. \tag{1}$$

(U, V Beweglichkeiten des Anions bzw. Kations).

Die bisherigen Untersuchungen, z. B. von Ullmann[1]) mit der Fürthschen Mikromethode[2]) an $KMnO_4$ zeigen bekanntlich starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration, wobei — wie vorauszusehen — der Nernstsche Wert (1) als Grenzwert für unendliche Verdünnung erscheint. Da aber mit der Fürthschen Methode nur gefärbte Substanzen gemessen werden können, bleiben die Versuche prinzipiell

[1]) E. Ullmann, ZS. f. Phys. **41**, 301, 1927; R. Fürth u. E. Ullmann, Kolloid-ZS. **41**, 304, 1927.

[2]) R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 719, 1925; Kolloid-ZS. **41**, 300, 1927.

auf eine geringe Zahl von Elektrolyten beschränkt, und es erschien von Interesse, mit der neuen Methode eine größere Anzahl von Salzen auszumessen.

Das Versagen der Nernstschen Formel (1) schon bei kleinen Konzentrationen, bei denen ganz sicher noch vollkommene Dissoziation angenommen werden kann, bedeutet die Ungültigkeit der Grundannahme Nernsts, die für die Diffusion der Elektrolyte zu einer Differentialgleichung vom Typus der Fickschen Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \Delta c \tag{2}$$

mit dem konstanten Diffusionskoeffizienten (1) führt — nämlich daß in diesen Verdünnungen die benachbarten Ionen aufeinander keinerlei Kräfte ausüben. Wir müssen demnach schon bei den kleinsten meßbaren Konzentrationen im Sinne der Debye-Hückelschen Theorie den Vorgang als Diffusion unter Einwirkung äußerer Kräfte auffassen, die sich aus dem Potential ergeben, das die umgebende Ionenhülle an der Stelle eines Ions hervorruft[1]). Dann erscheint zunächst sowohl die Anwendung der Fickschen Gleichung (2), als auch der Boltzmannschen Gleichung mit variablem Diffusionskoeffizienten

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) \tag{3}$$

nicht gerechtfertigt, da ja beide für den Fall ungestörter Diffusion abgeleitet werden. Es ist aber leicht zu zeigen, daß trotzdem eine Gleichung vom Typus (3) auch für die gestörte Diffusion abgeleitet werden kann.

Zunächst hätten wir allgemein der Auswertung von Diffusionsmessungen bei Einwirkung einer äußeren Kraft $\mathfrak{k}$ an Stelle der Boltzmannschen Gleichung die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c - Bc\mathfrak{k}) \tag{4}$$

zugrunde zu legen, wobei B die Beweglichkeit der diffundierenden Partikel bedeutet. Wenn wir das Potential der umgebenden Ionenhülle an der Stelle eines Ions mit φ bezeichnen und die Ionenladung mit e, so erhalten wir weiter

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c + Bec \operatorname{grad} \varphi). \tag{5}$$

[1]) Vgl. die nachfolgende V. Mitteilung dieser Reihe, ZS. f. Phys. **79**, 320, 1932.

Wenn nun, wie in unserem Falle, φ nur eine Funktion der Konzentration ist und nicht vom Orte explizite abhängt, läßt sich Gleichung (5) auf die Form bringen

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D^* \operatorname{grad} c), \tag{6}$$

wobei wir zur Abkürzung

$$D + Bce\frac{d\varphi}{dc} = D^* \tag{7}$$

setzen.

Gleichung (6) hat augenscheinlich den Typus der Boltzmannschen Gleichung (3). Die in § 2 der vorstehenden Arbeit[1]) abgeleitete Methode zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten ist also auch für Elektrolyte zulässig. Sie sei im wesentlichen hier noch einmal kurz wiederholt:

Die Lösung der Fickschen Gleichung (2), die unseren Anfangsbedingungen ($c = c_1$ für $x < 0$ und $c = c_2$ für $x > 0$) entspricht, ist

$$D = \frac{x^2}{t}\frac{1}{4\left[\psi^*\left(1-\frac{2}{v}\right)\right]^2} = \frac{x^2}{t}f(v), \tag{8}$$

wenn wir als unabhängige Variable statt der Konzentration die Verdünnung $v = c_1 - c_2/c - c_2$ einführen. Dabei bedeutet ψ^* die Inverse der Gaußschen Fehlerfunktion ψ.

Die Integration der Boltzmannschen Gleichung (3) gelingt unter der Annahme, daß c nur eine Funktion von $x/\sqrt{t}$ allein ist. Wenn wir als neue Veränderliche $y = x/\sqrt{t}$ und den reziproken Wert der Verdünnung $w = c - c_2/c_1 - c_2$ benutzen, wird Gleichung (3) dann zu einer gewöhnlichen linearen Differentialgleichung für die unbekannte Funktion $D(c)$, und man kann das unseren Anfangsbedingungen entsprechende Integral leicht angeben, da ja die Messungen gerade die Funktion $y(c)$ liefern. Es ist

$$D = -\frac{1}{2}\frac{dy}{dw}\int_0^w y\,dw. \tag{9}$$

Man könnte diese Formel direkt benutzen, um D zu berechnen. Die Bestimmung wäre aber zu ungenau, da es nicht möglich ist, die Richtungstangenten dy/dw mit einiger Sicherheit anzugeben. Diese Ungenauigkeit verschwindet, wenn man statt der y die Größen $z = y_0 - y$ einführt, wobei $y_0 = D_0/f(v)$ ist [also erhalten wird, wenn man in (8) zur Bestimmung von y an Stelle von D stets D_0, den Diffusionskoeffizienten für unendliche

[1]) Mitteilung III dieser Reihe, ZS. f. Phys. **79**, 291, 1932.

Verdünnung, einsetzt]. Da für unendliche Verdünnung die Ficksche Gleichung (2) auch für Elektrolyte streng erfüllt sein muß, kommt man durch einfache Umformung zu der folgenden Formel für $D(c)$:

$$D = D_0 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{D_0}{\pi}}\, e^{-\psi^{*2}} \frac{dz}{dw} - \sqrt{\pi D_0}\, e^{\psi^{*2}} \int_0^w z\,dw - \frac{1}{2}\frac{dz}{dw}\int_0^w z\,dw. \qquad (10)$$

Bei der Auswertung von D nach dieser Formel ist zu berücksichtigen, daß ψ^* für das Argument $(1 - 2w)$ zu nehmen ist und daß für $w = 0$ auch $z = 0$ ist.

Es sei noch erwähnt, daß infolge der starken Abweichungen, die die aus dem Fickschen Gesetz berechneten Werte des Diffusionskoeffizienten von dem für unendliche Verdünnung gültigen Nernstschen Werte (1) schon bei den kleinsten Konzentrationen zeigen, die Werte von z und vor allem dz/dw relativ groß wurden und daher an Stelle der in der vorigen Arbeit verwendeten numerischen Methode zur Bestimmung von dz/dw und $\int_0^w z\,dw$ die umständlichere, aber genauere graphische Methode treten mußte. Zur Berechnung der y_0 wurde immer der aus der Nernstschen Formel erhaltene Wert von D_0 benutzt.

Die Reduktion der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Diffusionskoeffizienten auf die Normaltemperatur — 18° C — geschah wieder mit Hilfe der Korrektionsfaktoren aus der Einsteinschen Formel, wie a. a. O. genauer ausgeführt wurde. Dieses Verfahren ist hier zwar nicht ganz korrekt, doch sind die daraus entstehenden Fehler derart klein und eine genaue Reduktion wäre so umständlich, daß man auf die genaue Fassung verzichten kann.

§ 2. Die Messungen und ihre Ergebnisse. Untersucht wurden im ganzen acht Salze: LiCl, LiBr, NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ in wässerigen Lösungen. Bei allen zeigte sich, daß die nach dem Fickschen Gesetz aus verschiedenen Verdünnungen für die gleiche Konzentration berechneten D-Werte schon bei den größten Verdünnungen beträchtlich voneinander abweichen. Wenn wir diese Werte in einem Diagramm als Funktion der Konzentration eintragen (s. Fig. 1 bis 10), so sieht man, daß oft der Verlauf der aus verschiedenen Ausgangskonzentrationen gewonnenen Kurven $D(c)$ nicht einmal ähnlich ist. Die Streuungen liegen dabei weit außerhalb der Fehlergrenzen. Es kann also nicht mehr die Rede davon sein, daß die Ficksche Gleichung in diesen Bereichen den Diffusionsvorgang wirklich richtig beschreibt. Immerhin konvergieren alle Kurven für $v = \infty$ stets gegen einen Wert; der Diffusionskoeffizient für unendliche Verdünnung

ist scharf definiert. Hier ist also die Ficksche Gleichung richtig, aber schon für die kleinsten meßbaren Konzentrationen versagt sie im allgemeinen.

Die bei Diffusionsversuchen gegen reines Wasser extrapolierten D-Werte für unendliche Verdünnung D_0^0 zeigen bei allen gemessenen Substanzen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den theoretischen, aus der Nernstschen Formel (1) berechneten Diffusionskoeffizienten, wie man aus den folgenden Tabellen ersieht, in denen diese so erhaltenen extrapolierten und theoretischen Werte für D_0 jeweils zusammengestellt sind.

Wir benutzen nun die Näherungsformel (10) zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus der Boltzmannschen Gleichung. Es zeigte sich (vgl. Tabelle 1 bis 8), daß hier die für gleiche Konzentration aus Meßreihen mit verschiedener Ausgangskonzentration gewonnenen D-Werte weit besser übereinstimmen als die entsprechenden aus der Fickschen Formel, wie dies ja auch bei den in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Messungen an Nichtelektrolyten der Fall war. Die wenigen stark gestreuten Werte liegen sämtlich bei den kleinsten Konzentrationen, wo einerseits die Meßgenauigkeit am geringsten ist und andererseits kleine Fehler der z beträchtliche Schwankungen der Flächeninhalte $\int_0^w z\,dw$ und Richtungstangenten dz/dw verursachen können. Außerdem sei auch hier nochmals erwähnt, daß von vornherein den ersten und letzten Werten nach der Näherungsformel (10) aus jeder Versuchsreihe natürlich ein geringeres Wahrscheinlichkeitsgewicht zukommt als allen anderen.

In den Tabellen 1 bis 8 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Am Kopf jeder Einzeltabelle ist das Verhältnis der Ausgangskonzentrationen c_1/c_2 in Volumprozenten angegeben. In der ersten Spalte sind die Konzentrationen in Volumprozenten eingetragen, in der zweiten die aus der Fickschen, in der dritten die aus der Boltzmannschen Gleichung berechneten Diffusionskoeffizienten (mit D_F bzw. D_B abgekürzt).

Die D_F sind dabei Mittelwerte aus je zwei bis vier Meßreihen mit gleichen Ausgangskonzentrationen.

Der Inhalt der Tabellen ist in den Fig. 1 bis 10 nochmals graphisch wiedergegeben. Die schwach ausgezogenen Kurven bedeuten darin die aus dem Fickschen Gesetz für die jeweils als Parameter angegebenen Ausgangskonzentrationen berechneten Funktionen $D(c)$, die stark ausgezogene die durch Mittelung der entsprechenden Werte aus der Boltzmannschen Gleichung gewonnene Kurve für $D(c)$. Als Abszissen sind die Konzentrationen γ in Mol pro Liter angegeben.

Tabelle 1. LiCl.

12 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,05	8,8	9,0
0,1	8,6	8,3
0,2	8.8	8,8
0,5	8,8	8,5
1,0	8,9	9,1
1,5	8,6	9,6
2,0	7,9	9,7
2,5	7,1	10,6
3,0	6,5	12,5

6 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,05	10,4	10,4
0,1	11,1	10,5
0,2	10,3	12,0
0,5	8,5	10,1
1,0	8,2	10,0
1,5	6,9	10,0

3 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,05	9,9	10,3
0,1	11,3	10,4
0,2	10,9	11,2
0,5	10,7	10,75
1,0	11,1	10,3

Extrapoliert: $D_0^0 = 10{,}7 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].
Theoretisch: $D_0^0 = 11{,}2 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

12 : 3

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
3,05	14,0	11,8
3,1	14,4	12,7
3,2	14,5	14,0
3,5	12,1	14,7
4,0	10,4	14,3
5,0	8,4	13,9
5,5	5,8	12,3
6,0	4,6	9,8

6 : 3

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
3,05	13,5	12,6
3,1	12,1	13,1
3,2	12,1	12,2
3,5	9,3	13,2
4,0	5,4	11,9

Extrapoliert: $D_0 = 13{,}6 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Tabelle 2. LiBr.

10 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,05	10,2	10,4
0,1	10,4	9,7
0,2	10,6	10,6
0,5	10,3	10,8
1,0	10,1	10,5
1,5	10,0	10,4
2,0	9,8	10,5

5 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,05	10,4	10,5
0,1	11,4	10,4
0,2	11,5	11,3
0,5	10,8	10,4
1,0	11,2	9,8

10 : 2

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
2,05	10,8	10,0
2,1	11,1	10,45
2,2	11,0	11,3
2,5	10,6	10,9
3,0	10,3	11,8
3,5	8,65	12,0
4,0	7,0	11,2

Extrapoliert: $D_0 = 10{,}5 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Extrapoliert: $D_0^0 = 10{,}7 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].
Theoretisch: $D_0^0 = 11{,}2 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Tabelle 3. NaCl.

20 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,25	10,4	11,6
0,5	10,8	12,5
0,75	11,3	12,7
1,0	10,4	12,5
1,5	10,2	10,9
2,0	10,1	11,1
3,0	9,8	10,5
4,0	9,7	11,4
5,0	8,0	12,4

10 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,125	11,4	12,2
0,25	11,4	11,3
0,5	12,0	11,5
0,75	11,9	12,5
1,0	11,9	12,4
1,5	12,2	11,6
2,0	12,2	12,9

4 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,04	13,4	13,4
0,05	13,8	13,1
0,1	14,0	13,7
0,2	13,5	14,3
0,4	13,2	13,5
0,6	13,3	13,3
0,8	13,4	13,1
1,0	13,9	13,2

2 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,02	12,1	12,4
0,04	13,2	13,2
0,05	13,8	12,4
0,1	14,8	13,5
0,2	14,3	13,3
0,4	13,3	13,9
0,6	15,1	13,9

1 : 0

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,02	13,6	13,2
0,04	14,3	13,2
0,05	14,4	13,6
0,1	15,6	11,7
0,2	19,2	12,8

Extrapoliert: $D_0^0 = 13{,}5 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].
Theoretisch: $D_0^0 = 13{,}7 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

3 : 1

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
1,05	12,7	13,1
1,1	12,5	12,5
1,2	11,9	13,0
1,4	12,3	12,4
1,6	12,1	12,5

Extrapoliert: $D_0 = 12{,}4 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

5 : 2

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
2,05	14,7	13,8
2,1	14,9	14,0
2,2	15,3	14,6
2,4	13,4	14,5
2,6	13,8	14,4
2,8	12,9	14,4
3,0	12,1	14,0

4 : 2

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
2,05	13,9	13,6
2,1	14,4	13,7
2,2	15,3	13,7
2,4	16,5	14,4
2,6	16,9	15,0

Extrapoliert: $D_0 = 14{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

20 : 5

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
5,25	14,2	14,4
5,5	14,6	14,5
5,75	14,2	14,8
6,0	14,0	14,2
6,5	13,3	14,1
7,0	12,3	13,9
8,0	11,6	12,4
9,0	12,2	12,6
10,0	12,7	12,8

10 : 5

c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
5,25	14,9	14,4
5,5	15,1	14,5
5,75	14,1	14,3
6,0	14,8	14,0

Extrapoliert: $D_0 = 14{,}5 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Tabelle 4. Na Br.

4 : 0			2 : 0			1 : 0		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,04	13,9	14,3	0,02	13,8	13,4	0,02	13,4	12,5
0,05	13,7	14,7	0,04	14,0	13,4	0,04	15,2	14,5
0,1	13,5	13,5	0,05	14,2	13,8	0,05	15,2	15,0
0,2	14,2	12,6	0,1	13,6	14,0	0,1	16,2	13,2
0,4	14,7	14,1	0,2	14,4	13,4	0,2	18,9	14,2
0,6	14,4	14,3	0,4	14,8	13,7			
0,8	15,1	14,1	0,6	17,3	14,0			
1,0	15,2	15,2						

Extrapoliert: $D_0^0 = 13{,}8 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].
Theoretisch: $D_0^0 = 13{,}8 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

5 : 1			3 : 1		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
1,05	15,9	15,9	1,05	15,4	14,8
1,1	15,7	16,5	1,1	15,0	15,3
1,2	15,4	15,7	1,2	14,8	15,4
1,4	15,8	15,6	1,4	15,7	15,3
1,6	15,7	16,8	1,6	14,7	16,2
1,8	14,9	16,7			
2,0	15,1	15,5			

Extrapoliert: $D_0 = 15{,}5 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

5 : 2			4 : 2		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
2,05	16,0	14,5	2,05	15,9	15,5
2,1	16,3	15,3	2,1	16,1	15,7
2,2	16,5	16,3	2,2	16,4	16,3
2,4	17,7	17,6	2,4	16,6	15,8
2,6	18,9	16,9	2,6	17,0	16,5
2,8	18,4	19,9			
3,0	21,2	20,0			

Extrapoliert: $D_0 = 15{,}6 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

5 : 3			5 : 4		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
3,05	19,8	21,0	4,05	20,3	19,3
3,1	18,6	20,5	4,1	22,0	19,2
3,2	19,2	17,4	4,2	23,3	21,1
3,4	21,8	18,3	4,3	24,7	22,0
3,6	23,7	20,0			

Extrapoliert:
$D_0 = 20{,}1 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Extrapoliert:
$D_0 = 20{,}2 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Tabelle 5. Na J.

4 : 0			2 : 0			1 : 0		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,05	15,8	12,9	0,02	13,4	13,3	0,02	11,6	15,4
0,1	16,5	14,3	0,05	13,9	12,5	0,1	9,6	13,6
0,2	16,8	16,0	0,1	15,2	14,5	0,2	7,8	12,1
0,4	17,0	15,5	0,2	14,9	15,5			
0,6	18,1	14,5	0,4	13,6	14,9			
0,8	19,1	17,2	0,6	13,8	13,4			
1,0	19,3	16,9						

Extrapoliert: $D_0^0 = 13{,}7 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].
Theoretisch: $D_0^0 = 13{,}8 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

5 : 1			3 : 1		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
1,05	14,8	16,8	1,05	16,6	17,2
1,1	14,0	16,0	1,1	15,4	16,6
1,2	14,2	15,4	1,2	14,9	15,4
1,4	14,4	15,2	1,4	15,9	16,1
1,6	14,4	15,6	1,6	13,3	16,6
1,8	13,8	16,5			

Extrapoliert: $D_0 = 16{,}6 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Tabelle 6. KCl.

20 : 0			4 : 0			2 : 0			1 : 0		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,125	12,9	15,2	0,05	13,7	13,4	0,05	13,8	15,0	0,05	17,1	15,8
0,25	13,9	14,2	0,1	15,3	13,7	0,1	15,5	13,4	0,1	19,7	15,9
0,5	14,8	13,3	0,2	15,4	15,6	0,2	16,1	15,6	0,2	17,0	17,8
0,75	14,8	14,4	0,4	14,2	16,1	0,4	15,3	16,6			
1,0	15,1	13,9	0,6	13,1	13,9	0,6	14,2	16,0			
1,5	15,0	14,8	0,8	13,1	14,0						
2,0	15,2	15,8	1,0	10,8	14,0						
2,5	14,7	16,8									
3,0	14,4	14,9									
4,0	15,2	14,0									
5,0	14,8	16,3									

Extrapoliert: $D_0^0 = 16{,}6 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].
Theoretisch: $D_0^0 = 16{,}9 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

4 : 1			3 : 1			4 : 2		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
1,05	12,5	12,3	1,05	13,3	11,8	2,05	15,2	14,5
1,1	13,9	12,6	1,1	15,6	11,8	2,1	15,1	14,8
1,2	15,7	13,1	1,2	15,9	17,0	2,2	17,9	15,2
1,4	16,2	15,3	1,4	14,0	15,9	2,4	16,3	17,4
1,6	14,9	14,4	1,6	13,8	14,9	2,6	15,1	16,1
1,8	13,1	14,9						
2,0	13,4	15,5						

Extrapoliert: $D_0 = 13{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Extrapoliert: $D_0 = 15{,}5 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Tabelle 7. KBr.

4 : 0			2 : 0			1 : 0		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,04	19,3	18,8	0,02	17,4	15,8	0,02	16,1	16,2
0,05	18,1	18,6	0,04	18,5	18,5	0,04	17,0	18,2
0,1	17,7	17,8	0,05	17,4	17,5	0,05	17,2	18,2
0,2	18,4	18,1	0,1	17,6	17,5	0,1	18,1	18,3
0,4	18,1	19,4	0,2	18,4	17,2	0,2	19,3	18,6
0,6	17,2	20,0	0,4	18,2	16,8			
0,8	16,5	17,6	0,6	18,5	18,8			
1,0	16,7	18,7						

Extrapoliert: $D_0^0 = 17{,}2 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].
Theoretisch: $D_0^0 = 17{,}1 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

4 : 1			3 : 1			4 : 2			4 : 3		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
1,05	19,8	18,9	1,05	18,5	18,2	2,05	20,3	20,7	3,05	23,1	21,3
1,1	20,1	19,4	1,1	19,2	18,8	2,1	20,0	21,4	3,1	25,2	22,0
1,2	21,0	20,5	1,2	19,5	18,9	2,2	18,9	19,9	3,2	28,0	22,7
1,4	19,6	19,9	1,4	19,8	19,5	2,3	19,2	19,9	3,3	30,2	22,5
1,6	20,5	19,5	1,6	17,0	20,2	2,4	17,4	19,7			
1,8	19,9	19,5									
2,0	23,4	20,2									

Extrapol.: $D_0 = 19{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Extrapoliert: $D_0 = 20{,}2 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Extrapoliert: $D_0 = 21{,}3 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

Tabelle 8. KJ.

4 : 0			2 : 0			1 : 0		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
0,05	14,1	15,6	0,02	13,4	15,9	0,02	13,3	16,1
0,1	13,9	15,4	0,05	12,6	15,3	0,05	13,4	15,3
0,2	13,3	14,7	0,1	12,6	15,1	0,1	12,9	15,2
0,4	12,9	14,6	0,2	13,9	14,4	0,2	11,4	15,7
0,6	12,2	13,5	0,4	12,5	15,0			
0,8	12,1	13,9	0,6	10,0	14,9			
1,0	11,4	16,0						

Extrapoliert: $D_0^0 = 16{,}8 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].
Theoretisch: $D_0^0 = 17{,}1 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

5 : 1			3 : 1		
c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$	c	$D_F \cdot 10^6$	$D_B \cdot 10^6$
1,05	15,8	15,8	1,05	16,3	16,7
1,1	16,2	15,8	1,1	15,6	16,4
1,2	15,7	16,3	1,2	14,0	16,8
1,4	14,1	17,0	1,4	12,9	16,1
1,6	13,4	16,1	1,6	11,3	15,5
1,8	12,5	17,3			
2,0	10,9	15,7			

Extrapoliert: $D_0 = 16{,}0 \cdot 10^{-6}$ [cm² sec⁻¹].

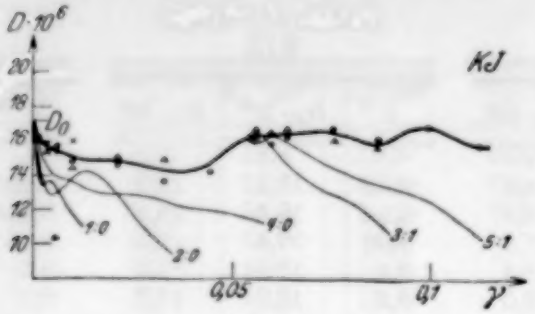


Fig. 1.

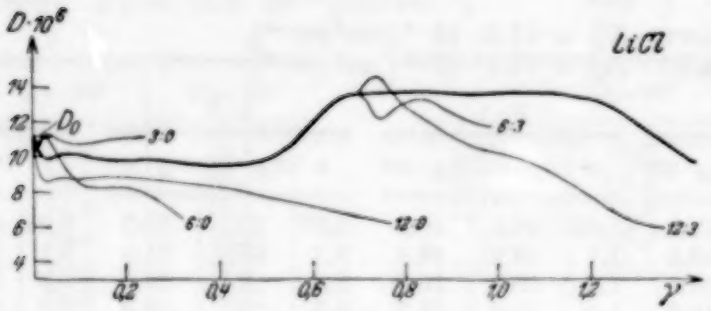


Fig. 2.

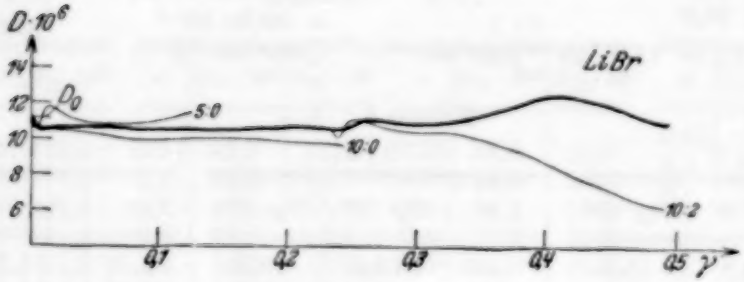


Fig. 3.

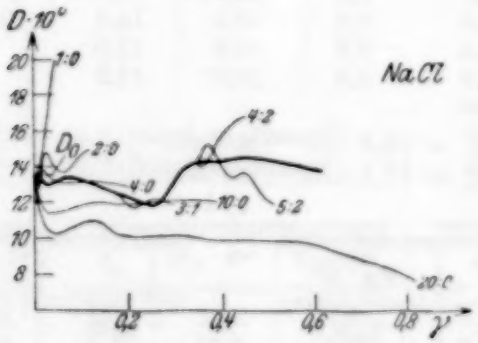


Fig. 4.

Es zeigte sich dabei, daß entsprechend dem Beginn fast aller Fickschen Kurven kleine Buckel der Boltzmannschen auftreten würden; da aber gemäß dem oben Erwähnten infolge der geringeren Meßgenauigkeit bei

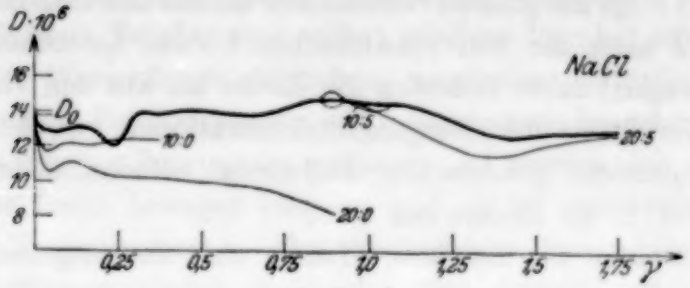


Fig. 5.

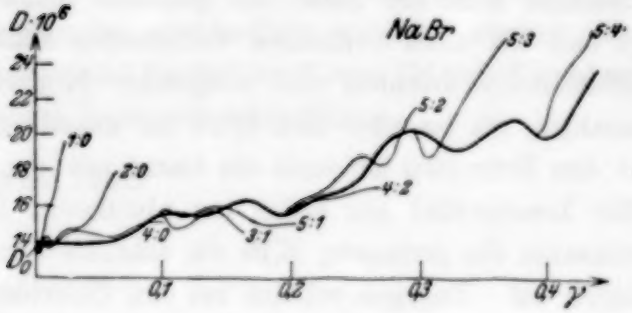


Fig. 6.

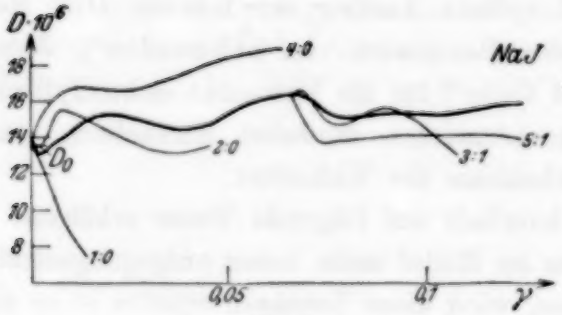


Fig. 7.

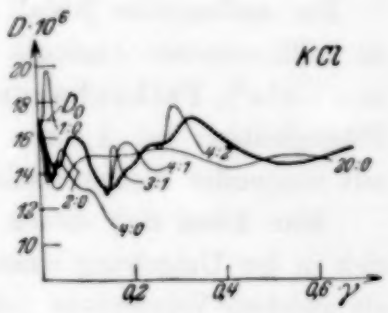


Fig. 8.

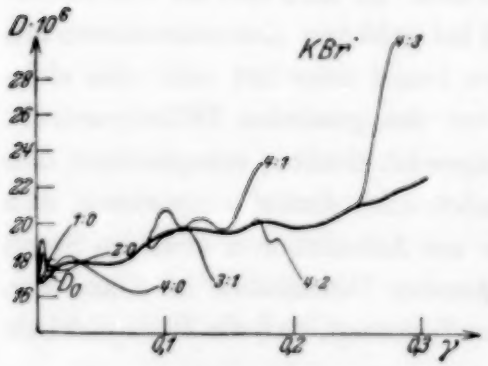


Fig. 9.

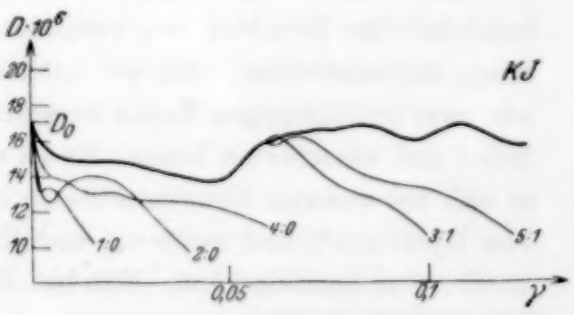


Fig. 10.

den größten Verdünnungen solche Werte wohl als Streuungen ohne großes Wahrscheinlichkeitsgewicht aufzufassen sind, scheint es richtiger, die Kurven an solchen Stellen entsprechend dem weiteren Verlauf etwas zu

glätten. Fig. 1 zeigt das genauer: es sind hier die aus den einzelnen Versuchsreihen für KJ nach der Boltzmannschen Formel berechneten D-Werte direkt eingetragen; dabei bedeuten die Kreise die aus den Versuchsreihen mit einem Verhältnis der Ausgangskonzentrationen von 4:0 und 5:1 (in Volumprozenten) gewonnenen Diffusionskoeffizienten, die Dreiecke aus 2:0 und 3:1, die Kreuze aus 1:0.

§ 3. Diskussion der Resultate. Leider sind die ausgemessenen Konzentrationsbereiche zu verschieden, um einen guten Vergleich der Diffusionskoeffizienten z. B. der Salze mit gleichem Anion zu gestatten. Jedenfalls zeigt sich bei allen benutzten Substanzen zunächst eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit steigender Konzentration, dann aber wieder Zunahme, oft bis über den Wert für unendliche Verdünnung (Bromide). Bei den Bromiden ist auch ein Gang mit dem Atomgewicht des Kations (der Ionengröße) am sichersten abzulesen: LiBr weist bei gleicher Konzentration die geringste, KBr die stärkste Zunahme des Diffusionskoeffizienten auf. Dagegen scheint bei den Chloriden und Jodiden eher der umgekehrte Gang vorhanden zu sein.

Der anfängliche Abfall und spätere Anstieg der Kurven $D(c)$ steht in vollkommener Analogie zu den Resultaten von Schneider[1]), Jones und Dole[2]), Falkenhagen und Dole[3]) für die Viskosität elektrolytischer Flüssigkeiten: bei kleinen Konzentrationen zunächst Anwachsen, dann mit steigender Konzentration Abnahme der Viskosität.

Man kann sich diesen Sachverhalt auf folgende Weise erklären: da sich in der Umgebung eines Ions im Mittel mehr Ionen entgegengesetzten als gleichen Vorzeichens befinden, wird diese Ionenatmosphäre stets eine Hemmung der Bewegung des Ions hervorrufen. Es muß also der Diffusionskoeffizient abnehmen. Andererseits wird bei größeren Konzentrationen ein beträchtlicher Bruchteil der vorhandenen Ionen assoziiert sein, also elektrisch unbeeinflußbar, und wir müssen uns den gesamten Diffusionsstrom aus zwei unabhängigen Teilen zusammengesetzt denken, entsprechend den freien und assoziierten Ionen. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es sich bei unseren Konzentrationen nur um Assoziationen etwa im Sinne von Bjerrum[4]) und nicht um unvollkommene Dissoziation im Sinne von Arrhenius handeln kann. Nun hat Born[5]) gezeigt, daß die Beweglichkeit

[1]) K. Schneider, Dissertation Rostock 1910.
[2]) J. Jones u. M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950, 1929.
[3]) H. Falkenhagen u. M. Dole, Phys. ZS. **30**, 611, 1929.
[4]) N. Bjerrum, Det kgl. Danske vidensk. selskab, Math.-fys. Meddelelser **7**, H. 9, 1926.
[5]) M. Born, ZS. f. Phys. **1**, 221, 1920.

mehrwertiger Ionen kleiner als die einwertiger, und diese wieder kleiner als die ungeladener Teilchen sein sollte: geladene Partikel müssen bei ihrer Bewegung die Wasserdipole mitdrehen, ungeladene natürlich nicht. Als solche ungeladene Partikel können wir — wenigstens in guter Näherung — auch die assoziierten Ionenpaare auffassen; sie werden sich daher rascher als die freien Ionen bewegen können, und es ist verständlich, daß mit wachsender Konzentration — also wachsendem Assoziationsgrad — der Diffusionskoeffizient wieder zunimmt. Der charakteristische Gang des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration kann also durch diese einfache qualitative Überlegung verständlich gemacht werden; die verschiedenen Unregelmäßigkeiten und Buckel der Kurve $D(c)$ sind wohl auf Assoziationen von mehr als zwei Ionen zurückzuführen.

Prag, Februar 1932.

(Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. V.

Zur Theorie der Diffusion in Lösungen starker Elektrolyte.

Von **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932.)

Es wird eine Erweiterung der Bornschen Theorie der Ionenbeweglichkeit in Dipolflüssigkeiten unter Berücksichtigung der Wirkung der Ionenschwärme gegeben, die in den Lösungen starker Elektrolyte nach der Debye-Hückelschen Theorie auftreten. Die gefundene Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Konzentration steht in guter Übereinstimmung mit der experimentell bekannten Konzentrationsabhängigkeit der inneren Reibung in solchen Lösungen. Es wird ferner in Erweiterung der Nernst-Planckschen Theorie der Diffusion in Elektrolyten ebenfalls mit Berücksichtigung der Ionenschwärme eine Formel für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in sehr verdünnten Lösungen abgeleitet. Die Behandlung desselben Problems in konzentrierteren Lösungen gelingt durch Berücksichtigung der Ionenassoziation gemäß der Theorie von Bjerrum. Die Theorie wird auf die Resultate der Diffusionsmessungen der vorhergehenden Mitteilung mit sehr gutem Erfolg angewendet, und dazu benutzt, um auf ihrer Grundlage den Assoziationsgrad der Ionen in den wässerigen Lösungen der Alkalihalogenide in Abhängigkeit von der Konzentration zu berechnen.

§ 1. Die Differentialgleichung der Diffusion von Elektrolyten. In den älteren Arbeiten über die Theorie der Diffusion von Elektrolyten [Nernst[1]), Planck[2])] wurde bekanntlich der Diffusionsvorgang zwar nicht als kräftefrei aufgefaßt, aber stets nur das durch den Ionentransport entstehende elektrische Feld im Lösungsmittel berücksichtigt, das auf die schnelleren Ionen verzögernd, auf die langsameren beschleunigend wirkt. Eine genauere Untersuchung wird natürlich neben diesen Kräften die Beeinflussung der Bewegung eines Ions durch seine Umgebung nicht vernachlässigen können. Da sich nach der elektrostatischen Theorie der Elektrolyte in der Umgebung eines Ions im Mittel mehr Ionen entgegengesetzten als gleichen Vorzeichens befinden, wirkt diese Ionenhülle gleichfalls bewegungshindernd.

Während also nach der Nernstschen Theorie der Diffusionsvorgang durch eine Differentialgleichung vom Typus der Fickschen Gleichung für ungestörte Diffusion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \Delta c \tag{1}$$

[1]) W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **2**, 613, 1888; **4**, 129, 1889.
[2]) M. Planck, Wied. Ann. **39**, 161, 1890; **40**, 561, 1890.

mit dem konstanten Diffusionskoeffizienten

$$D_0 = 2kT\frac{UV}{U+V} \tag{2}$$

(U, V Beweglichkeiten des Anions bzw. Kations, k Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur) beschrieben werden soll, müssen wir richtiger die allgemeine Gleichung für die Diffusion unter Einwirkung äußerer Kräfte

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \Delta c - \operatorname{div}(c\mathfrak{v}) = D_0 \Delta c - \operatorname{div}(Bc\mathfrak{f}) \tag{3}$$

zugrunde legen, wo mit $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit der durch die äußere Kraft $\mathfrak{f}$ hervorgerufenen Konvektionsströmung und mit B die Beweglichkeit der diffundierenden Partikel bezeichnet ist.

In der vierten Mitteilung dieser Reihe wurde bereits gezeigt, daß dieser Ansatz zu einer Differentialgleichung vom Typus der Boltzmannschen Gleichung für kräftefreie Diffusion mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) \tag{4}$$

führt, worin D die Gestalt

$$D = D_0 + Bce\frac{d\varphi}{dc} \tag{5}$$

hat. Hierin bedeutet φ das Potential der umgebenden Ionenhülle an der Stelle eines Ions mit der Ladung e.

Der Faktor B in Gleichung (3) und (5) ist nicht mit der Ionenbeweglichkeit, wie sie etwa in den Arbeiten von Debye und Hückel[1]), Bennewitz, Wagner und Küchler[2]), Onsager[3]) u. a. z. B. zur Bestimmung der Leitfähigkeit abgeleitet wird, zu identifizieren; während die Ionenbeweglichkeit dort aus der Wirkung der Umgebung gewonnen wird, ist unser B gewissermaßen eine „mechanische" Beweglichkeit und in erster Näherung konstant. Eine Abhängigkeit von der Konzentration ergibt sich aber unter Berücksichtigung des Dipolcharakters der Lösungsmittel.

Im folgenden soll unsere Hauptaufgabe die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration sein; vorher aber müssen wir die erwähnte Einwirkung der Dipole des Lösungsmittels auf die Beweglichkeit genauer untersuchen.

---

[1]) P. Debye u. E. Hückel, Phys. ZS. **24**, 185, 305, 1923 u. a.
[2]) K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler, ebenda **30**, 623, 1929
[3]) L. Onsager, ebenda **27**, 388, 1926; **28**, 277, 1927.

§ 2. Beweglichkeit elektrolytischer Ionen in einer Dipolflüssigkeit. Das Problem der Ionenbeweglichkeit ist auf Grund der Vorstellung, daß sich die Ionen wie geladene Kugeln verhalten, von Born[1]) untersucht und die Ergebnisse zur Bestimmung der „wahren Ionenradien" verwendet worden. Finkelstein[2]) benutzte die Bewegungsgleichungen Borns zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Elektrolytlösungen. Nun ist es aber sicher nur für unendliche Verdünnungen richtig, das Feld eines Ions gleich dem einer geladenen Kugel zu setzen, also die Wirkung der Ionenatmosphäre zu vernachlässigen. Dies folgt schon aus der Tatsache, daß man aus der Debye-Hückelschen Theorie allein ein Wurzelgesetz für die Konzentrationsabhängigkeit des relativen Viskositätskoeffizienten η_γ/η_0 (γ Konzentration in Mol/Liter) ableiten kann, wie vor allem von Falkenhagen[3]) gezeigt wurde. Hier handelt es sich also zwar auch um die Lösung der Grundgleichungen der Hydrodynamik unter Einwirkung äußerer Kräfte, aber diese sind bei Falkenhagen ganz anderer Natur als bei Finkelstein und Born: diese betrachten die Wirkung der Wasserdipole, jener die der Ionenatmosphäre. Finkelstein glaubt nun beide Effekte zu berücksichtigen, indem er nachträglich das Falkenhagensche $\sqrt{\gamma}$-Gesetz mit seinem Wert vereinigt, und so zu einer Formel der Gestalt

$$\frac{\eta_\gamma}{\eta_0} = 1 + c_1\sqrt{\gamma} + c_2\gamma \tag{6}$$

kommt, die mit den experimentellen Resultaten von Jones und Dole[4]) gut übereinstimmt.

Gegen eine derartige Zusammenziehung zweier aus verschiedenen Einflüssen abgeleiteter Gesetze wäre nichts einzuwenden, wenn sie wirklich voneinander unabhängig wären: Das würde aber bedeuten, daß eine Wirkung der Ionenatmosphäre zwar auf das zentrale Ion existiert, aber nicht auf die es umgebenden Dipole des Lösungsmittels — eine offenbar widersinnige Annahme. Es soll daher hier der Versuch gemacht werden, die beiden Effekte so zu vereinigen, indem wir die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen bei Einwirkung äußerer Kräfte lösen, wie sie durch den Einfluß

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **1**, 221, 1920.

[2]) B. N. Finkelstein, Phys. ZS. **31**, 130, 165, 1930.

[3]) H. Falkenhagen u. M. Dole, ebenda **30**, 611, 1929; H. Falkenhagen, ebenda **32**, 365, 745, 1931; zusammenfassend bei H. Falkenhagen, Elektrolyte. Verlag S. Hirzel, Leipzig.

[4]) G. Jones u. M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950, 1929.

der Dipole in dem Feld entstehen, das unter Verwendung des Debye-Hückelschen Ansatzes für das Potential gewonnen wird.

Dieses Potential ψ ergibt sich bekanntlich (s. Debye und Hückel, l. c.) aus der Poissonschen Gleichung

$$\Delta \psi = -\sum_i \frac{4\pi n_i z_i \varepsilon}{E} e^{-\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}}, \tag{7}$$

wo n_i die Zahl der Ionen der i-ten Sorte pro Kubikzentimeter, $z_i \cdot \varepsilon$ die Ladung eines solchen Ions und E die Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösung bedeutet. Für nicht zu große Konzentrationen ersetzt man dann E durch E_0, die DK des Lösungsmittels, und kann außerdem $\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT} \ll 1$ annehmen; man erhält dadurch wegen $\sum_i n_i z_i = 0$ die Näherungsgleichung

$$\Delta \psi = \frac{4\pi \varepsilon^2}{E_0 kT} \sum_i n_i z_i^2 \cdot \psi = \varkappa^2 \psi. \tag{8}$$

Die hierin auftretende Größe $\varkappa$, der reziproke Wert der „charakteristischen Länge", läßt sich durch Einführung der Konstanten

$$C = \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon^2 \cdot N}{E_0 kT \cdot 1000}} \cdot \sqrt{\sum \nu_i z_i^2} \tag{9'}$$

in der Form

$$\varkappa = C \cdot \sqrt{\gamma} \tag{9}$$

schreiben. Hierbei bedeutet N die Loschmidtsche Zahl und ν_i die Zahl der Ionen der i-ten Sorte, in die ein Molekül zerfällt.

Die unseren Randbedingungen entsprechende Lösung von (8) unter Berücksichtigung des endlichen Ionenradius a_i ist

$$\psi(r) = \frac{z_i \varepsilon}{E_0 r} \frac{e^{-\varkappa (r - a_i)}}{1 + a_i \varkappa}. \tag{10}$$

Wir wollen uns im folgenden ganz der Bornschen Ableitung anschließen, nur werden wir für das Potential der bewegten Ladung statt $\frac{z_i \varepsilon}{E_0 r}$ den Ausdruck (10) benutzen. Der physikalische Sinn dieser Ableitung sei kurz wiederholt: Die Richtwirkung des äußeren elektrischen Feldes auf die Dipolmoleküle der Flüssigkeit wird infolge der inneren Reibung eine gewisse „Retardierung" aufweisen, d. h. wenn sich die Feldquelle — in unserem Falle also das Ion — bewegt, so suchen die Dipolmoleküle ihre Achsen nach der jeweiligen Feldrichtung einzustellen, werden aber wegen der Viskosität der Flüssigkeit stets etwas zurückbleiben.

Born hat nun die Differentialgleichungen für die Verteilungsfunktion der Dipolachsen im Falle eines beliebigen veränderlichen elektrischen Feldes angegeben und gezeigt, daß man aus dieser direkt die mechanischen Kraftwirkungen ableiten kann, die in einer Dipolflüssigkeit bei Bewegung relativ zum Felde auftreten. Führt man diese Kräfte in die Bewegungsgleichungen einer inkompressiblen zähen Flüssigkeit ein, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{grad} p - \eta' \Delta \mathfrak{v} &= -\frac{\eta}{2} \operatorname{rot} \mathfrak{G} + \mathfrak{f}, \\ \operatorname{div} \mathfrak{v} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Dabei bedeuten

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{G} &= \mathfrak{d}\mathfrak{k}^2 - \mathfrak{k}(\mathfrak{d}\mathfrak{k}), \\ \mathfrak{d} &= \frac{1}{2} \operatorname{rot} \mathfrak{v}, \\ \mathfrak{k} &= \frac{M}{kT} \mathfrak{R}, \\ \mathfrak{f} &= (\mathfrak{p} \operatorname{grad}) \mathfrak{k}, \\ \mathfrak{p} &= -\eta [\mathfrak{d}\mathfrak{k}] \end{aligned}\right\} \tag{12a—e}$$

und η', η die Koeffizienten der inneren Reibung für die Lösung bzw. das Lösungsmittel, $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit, $\mathfrak{R}$ das wirkende elektrische Feld, M das Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle.

Eine exakte Integration dieser Gleichungen bietet schon im einfacheren Falle der Bewegung einer geladenen Kugel unüberwindliche Schwierigkeiten, für unser Problem sind sie natürlich nicht geringer. Wir betrachten daher mit Born die rechtsstehenden Glieder von (11) als klein und lösen die Gleichung durch sukzessive Approximation. Als nullte Näherung erhalten wir die gewöhnlichen Gleichungen der Hydrodynamik zäher Flüssigkeiten

$$\operatorname{grad} p^0 - \eta' \Delta \mathfrak{v}^0 = 0 \tag{13}$$

mit den Randbedingungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{v} &= 0 \text{ an der Kugeloberfläche,} \\ \mathfrak{v}_x = \mathfrak{v}_y &= 0, \ \mathfrak{v}_z = -A \text{ im Unendlichen.} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Ihre Lösung ist bekanntlich

$$\left.\begin{aligned} p^0 &= \frac{3}{2} \eta' a_i A \frac{z}{r^3} + \text{const}, \\ \mathfrak{v}^0 &= -\operatorname{grad} \Phi + \frac{3}{2} A \frac{a_i}{r} \cdot \mathfrak{z}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

wobei $\mathfrak{z}$ der Einheitsvektor in der z-Richtung, a_i der Kugelradius und

$$\Phi = A\left(z + \frac{a_i^3}{4}\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial z} + \frac{3a_i}{4}\frac{\partial r}{\partial z}\right) \tag{16}$$

ist.

Zu diesen Lösungen p^0, $\mathfrak{v}^0$ addieren wir in erster Näherung Zusatzglieder p^1, $\mathfrak{v}^1$, die die Gleichungen

$$\text{grad}\, p^1 - \eta' \Delta\, \mathfrak{v}^1 = -\frac{\eta}{2}\,\text{rot}\,\mathfrak{G}^0 + \mathfrak{f}^0 \tag{17}$$

erfüllen; dabei erhalten wir $\mathfrak{G}^0$ und $\mathfrak{f}^0$ nach (12a) bzw. (12d) als die der nullten Näherung entsprechenden Glieder. Sie werden aus $\mathfrak{d}^0$ berechnet, das laut (12b) mit $\mathfrak{v}^0$ nach der Relation

$$\mathfrak{d}^0 = \frac{1}{2}\,\text{rot}\,\mathfrak{v}^0$$

zusammenhängt. Die Grenzbedingungen sind die gleichen. Man hat also

$$\mathfrak{d}_x^0 = -\frac{3}{4}a_i A\frac{y}{r^3}, \quad \mathfrak{d}_y^0 = \frac{3}{4}a_i A\frac{x}{r^3}, \quad \mathfrak{d}_z^0 = 0. \tag{18}$$

Die „reduzierte Feldstärke" $\mathfrak{k}$ ergibt sich nach (12c) aus dem wirksamen Feld $\mathfrak{R}$. Dieses setzt sich im allgemeinen aus der dem Potential ψ entsprechenden Feldstärke $|\mathfrak{E}| = \frac{d\psi}{dr}$ und der von ihr hervorgerufenen Polarisation $\mathfrak{P}$ pro Volumeneinheit vermöge der Relation

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{E} + 4\pi s\mathfrak{P}$$

zusammen. s ist dabei ein echter Bruch, der im makroskopischen meist gleich $^1/_3$ gesetzt wird. In unserem Falle wäre eine derartige bestimmte Annahme für s von vornherein sehr willkürlich und es zeigt sich bei Born tatsächlich, daß man einen bedeutend kleineren Wert wählen muß, um für die Ionenradien plausible Werte zu bekommen.

Da $\mathfrak{P} = \frac{(E_0 - 1)\mathfrak{E}}{4\pi}$ ist, können wir weiter schreiben

$$\mathfrak{R} = (E_0 s - s + 1)\mathfrak{E}$$

und daher

$$\mathfrak{k} = \frac{(E_0 s - s + 1)M}{kT}\cdot\mathfrak{E} = \alpha_1\cdot\mathfrak{E} \tag{19}$$

mit

$$\alpha_1 = \frac{(E_0 s - s + 1) M}{kT}. \tag{20}$$

Aus dem Ansatz (10) für das Potential erhalten wir wegen $\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \psi$

$$\mathfrak{E} = \frac{z_i \varepsilon}{E_0 (1 + a_i \varkappa)} \frac{(1 + \varkappa r) e^{-\varkappa (r - a_i)}}{r^3} \cdot \mathfrak{r} \tag{21}$$

und

$$\mathfrak{k} = \alpha_1 \frac{z_i \varepsilon}{E_0 (1 + a_i \varkappa)} \frac{(1 + \varkappa r) e^{-\varkappa (r - a_i)}}{r^3} \mathfrak{r} = \alpha_2 \frac{(1 + \varkappa r) e^{-\varkappa (r - a_i)}}{r^3} \cdot \mathfrak{r}, \tag{22}$$

wenn wir zur Abkürzung

$$\alpha_2 = \alpha_1 \frac{z_i \varepsilon}{E_0 (1 + a_i \varkappa)} \tag{23}$$

setzen.

Wir berechnen jetzt $\mathfrak{p}^0$ aus (12c), (18) und (22)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_x^0 &= -\frac{3}{4} \eta \alpha_2 a_i A \frac{xz}{r^6} (1 + \varkappa r) e^{-\varkappa (r - a_i)}, \\ \mathfrak{p}_y^0 &= -\frac{3}{4} \eta \alpha_2 a_i A \frac{yz}{r^6} (1 + \varkappa r) e^{-\varkappa (r - a_i)}, \\ \mathfrak{p}_z^0 &= -\frac{3}{4} \eta \alpha_2 a_i A \frac{z^2 - r^2}{r^6} (1 + \varkappa r) e^{-\varkappa (r - a_i)} \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

und können damit nach (12d) und (22) auch $\mathfrak{f}^0$ angeben:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{f}_x^0 &= -\frac{3}{4} \eta \alpha_2^2 a_i A \frac{xz}{r^9} e^{-2\varkappa (r - a_i)} (1 + \varkappa r)^2, \\ \mathfrak{f}_y^0 &= -\frac{3}{4} \eta \alpha_2^2 a_i A \frac{yz}{r^9} e^{-2\varkappa (r - a_i)} (1 + \varkappa r)^2, \\ \mathfrak{f}_z^0 &= -\frac{3}{4} \eta \alpha_2^2 a_i A \frac{z^2 - r^2}{r^9} e^{-2\varkappa (r - a_i)} (1 + \varkappa r)^2. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Ferner erhalten wir aus (12a), (18) und (22)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{G}_x^0 &= -\frac{3}{4} \alpha_2^2 a_i A \frac{y}{r^7} e^{-2\varkappa (r - a_i)} (1 + \varkappa r)^2, \\ \mathfrak{G}_y^0 &= -\frac{3}{4} \alpha_2^2 a_i A \frac{x}{r^7} e^{-2\varkappa (r - a_i)} (1 + \varkappa r)^2, \\ \mathfrak{G}_z^0 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Die Differentialgleichungen (17) lauten also ausgeschrieben:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial p^1}{\partial x} + \eta' \Delta \mathfrak{v}_x^1 &= -\frac{27}{8}\eta \alpha_2^2 a_i A \frac{xz}{r^9} e^{-2\varkappa(r-a_i)}(1+\varkappa r)\left\{1+\varkappa r + \frac{2}{9}\varkappa^2 r^2\right\},\\
\frac{\partial p^1}{\partial y} + \eta' \Delta \mathfrak{v}_y^1 &= -\frac{27}{8}\eta \alpha_2^2 a_i A \frac{yz}{r^9} e^{-2\varkappa(r-a_i)}(1+\varkappa r)\left\{1+\varkappa r + \frac{2}{9}\varkappa^2 r^2\right\},\\
\frac{\partial p^1}{\partial z} - \eta' \Delta \mathfrak{v}_z^1 &= -\frac{27}{8}\eta \alpha_2^2 a_i A \frac{e^{-2\varkappa(r-a_i)}}{r^7}(1+\varkappa r)\left\{\frac{2}{9}(1+\varkappa r)\right.\\
&\quad \left. + \frac{z^2-r^2}{r^2}\left(1+\varkappa r+\frac{2}{9}\varkappa^2 r^2\right)\right\}.
\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Die Integration dieser Gleichungen bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten, doch ist es unmöglich, die Lösungen in geschlossener Form darzustellen. Man überzeugt sich aber leicht, daß für nicht zu große Konzentrationen die Abweichungen der Funktionen $\frac{e^{-2\varkappa(r-a_i)}}{r^n}$ und $\frac{1}{r^n}$ voneinander genügend klein sind, um die Integrale mit hinreichend geringem Fehler gleichsetzen zu können, wenn n groß genug ist. (Die Fehler betragen bei den obenstehenden Funktionen für $\gamma = 0{,}1$ noch sicher weniger als etwa 5% und sind auch bei etwas höheren Konzentrationen wohl kaum größer als die Vernachlässigung, die man macht, wenn man E durch E_0 ersetzt.)

Mit dieser Approximation lauten die Lösungen von (27)

$$\left.\begin{aligned}
p^1 &= \frac{27}{8}\eta \alpha_2^2 a_i A \left\{\frac{1}{7r^7} + \frac{\varkappa}{3r^6} + \frac{11\varkappa^2}{45r^5} + \frac{\varkappa^3}{18r^4}\right\}\cdot z,\\
\mathfrak{v}^1 &= -\frac{27}{8}\frac{\eta}{\eta'}\alpha_2^2 a_i A \left\{\frac{2}{63}\left(\frac{1}{r^5}-\frac{1}{a_i^5}\right) + \frac{11\varkappa}{108}\left(\frac{1}{r^4}-\frac{1}{a_i^4}\right)\right.\\
&\quad \left. + \frac{17\varkappa^2}{35}\left(\frac{1}{r^3}-\frac{1}{a_i^3}\right) + \frac{\varkappa^3}{12}\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{a_i^2}\right)\cdot \mathfrak{z}\right.
\end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Die Geschwindigkeit im Unendlichen ist daher

$$-U = (\mathfrak{v}_z^0 + \mathfrak{v}_z^1)_{r=\infty} = -A + \frac{27}{8}\frac{\eta}{\eta'}\cdot\alpha_2^2 a_i A\left\{\frac{2}{63\,a_i^5} + \frac{11\varkappa}{108\,a_i^4} + \frac{17\varkappa^2}{35\,a_i^3} + \frac{\varkappa^3}{12\,a_i^2}\right\}$$

oder

$$U = A\left\{1 - \frac{27}{8}\frac{\eta}{\eta'}\alpha_2^2 a_i A\left(\frac{2}{63\,a_i^5} + \frac{11\varkappa}{108\,a_i^4} + \frac{17\varkappa^2}{35\,a_i^3} + \frac{\varkappa^3}{12\,a_i^2}\right)\right\},$$

und daraus folgt mit genügender Näherung

$$A = U\left\{1 - \frac{27}{8}\frac{\eta}{\eta'}\alpha_2^2 a_i A\left(\frac{2}{63\,a_i^6} + \frac{11\,\varkappa}{108\,a_i^4} + \frac{17\,\varkappa^2}{35\,a_i^3} + \frac{\varkappa^3}{12\,a_i^2}\right)\right\}. \tag{29}$$

Ferner brauchen wir jetzt den Spannungstensor; seine Komponenten sind nach Born durch

$$\left.\begin{aligned} X_x &= -2\eta' x_x, & X_y &= -\eta' x_y + \frac{\eta}{2}\mathfrak{G}_z, & X_z &= -\eta' x_z - \frac{\eta}{2}\mathfrak{G}_y \\ Y_x &= -\eta' y_x - \frac{\eta}{2}\mathfrak{G}_z, & Y_y &= -2\eta' y_y, & Y_z &= -\eta' y_z + \frac{\eta}{2}\mathfrak{G}_x \\ Z_x &= -\eta' z_x + \frac{\eta}{2}\mathfrak{G}_y & Z_y &= -\eta' z_y - \frac{\eta}{2}\mathfrak{G}_x, & Z_z &= -2\eta' z_z \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

gegeben mit

$$\left.\begin{aligned} x_x &= \frac{\partial v_x}{\partial x}, & y_y &= \frac{\partial v_y}{\partial y}, & z_z &= \frac{\partial v_z}{\partial z}, \\ x_y &= y_x = \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}, & y_z &= z_y = \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}, & z_x &= x_z = \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

In unserem Falle wird also in erster Näherung

$$\left.\begin{aligned} x_x^1 &= 0, \quad y_y^1 = 0, \quad z_z^1 = \frac{27}{8}\frac{\eta}{\eta'}\alpha_2^2 a_i A\left\{\frac{10}{63\,r^6} + \frac{11\,\varkappa}{27\,r^5} + \frac{51\,\varkappa^2}{35\,r^4} + \frac{\varkappa^3}{6\,r^3}\right\}\cdot\frac{z}{r}, \\ x_y^1 &= y_x^1 = 0, \quad y_z^1 = z_y^1 = \frac{27}{8}\frac{\eta}{\eta'}\alpha_2^2 a_i A\left\{\frac{10}{63\,r^6} + \frac{11\,\varkappa}{27\,r^5} + \frac{51\,\varkappa^2}{35\,r^4} + \frac{\varkappa^3}{6\,r^3}\right\}\cdot\frac{y}{r}, \\ z_x^1 &= x_z^1 = \frac{27}{8}\frac{\eta}{\eta'}\alpha_2^2 a_i A\left\{\frac{10}{63\,r^6} + \frac{11\,\varkappa}{27\,r^5} + \frac{51\,\varkappa^2}{35\,r^4} + \frac{\varkappa^3}{6\,r^3}\right\}\cdot\frac{x}{r} \end{aligned}\right\} \tag{31'}$$

und nach (30) und (26) ergibt sich der Spannungstensor (wieder ist $\frac{e^{-2\varkappa(r-a_i)}}{r^6}$ durch $1/r^6$ ersetzt)

$$\left.\begin{aligned} X_x^1 &= 0, \quad X_y^1 = 0, \quad X_z^1 = -\frac{27}{8}\eta\alpha_2^2 a_i A\left\{\frac{17}{63\,r^6} + \frac{17\,\varkappa}{27\,r^5} + \frac{499\,\varkappa^2}{315\,r^4} + \frac{\varkappa^3}{6\,r^3}\right\}\cdot\frac{x}{r}, \\ Y_x^1 &= 0, \quad Y_y^1 = 0, \quad Y_z^1 = -\frac{27}{8}\eta\alpha_2^2 a_i A\left\{\frac{17}{63\,r^6} + \frac{17\,\varkappa}{27\,r^5} + \frac{499\,\varkappa^2}{315\,r^4} + \frac{\varkappa^3}{6\,r^3}\right\}\cdot\frac{y}{r}, \\ Z_x^1 &= -\frac{27}{8}\eta\alpha_2^2 a_i A\left\{\frac{1}{21\,r^6} + \frac{5\,\varkappa}{27\,r^5} + \frac{424\,\varkappa^2}{315\,r^4} + \frac{\varkappa^3}{6\,r^3}\right\}\cdot\frac{x}{r}, \\ Z_y^1 &= -\frac{27}{8}\eta\alpha_2^2 a_i A\left\{\frac{1}{21\,r^6} + \frac{5\,\varkappa}{27\,r^5} + \frac{424\,\varkappa^2}{315\,r^4} + \frac{\varkappa^3}{6\,r^3}\right\}\cdot\frac{y}{r}. \\ Z_z^1 &= -\frac{27}{8}\eta\alpha_2^2 a_i A\left\{\frac{20}{63\,r^6} + \frac{22\,\varkappa}{27\,r^5} + \frac{102\,\varkappa^2}{35\,r^4} + \frac{\varkappa^3}{6\,r^3}\right\}\cdot\frac{z}{r}, \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Die auf die Kugel ausgeübte resultierende Kraft erhalten wir nun aus der elektrischen Anziehung aller Volumenelemente, gegeben durch $-\varphi^0$ aus (25), dem Druck p^1 aus (28) und den Kräften (32). Die resultierende Kraft hat natürlich die z-Richtung, ihr Absolutwert ist

$$K^1 = \int f_z^0 \, d\tau + \int \{Z_x^1 \cos(\nu, x) + Z_y^1 \cos(\nu, y) + (p^1 + Z_z^1) \cos(\nu, z)\} \, d\sigma, \quad (33)$$

wo ν die innere Normale (also $-r$), $d\tau$ das Volumenelement der Flüssigkeit und $d\sigma$ das Oberflächenelement der Kugel ist. Mit den Werten (25), (28) und (32) ergibt sich

$$K^1 = \pi \eta' \alpha_2^2 A \left\{ \frac{12}{7 a_i^3} + \frac{31 \varkappa}{6 a_i^2} + \frac{316 \varkappa^2}{36 a_i} + \frac{4 \varkappa^3}{9} \right\}. \quad (34)$$

Der Gesamtwiderstand K ist gleich der Summe aus dem Stokesschen Wert $K^0 = 6 \pi \eta' a_i A$ und der Kraft K^1, also

$$K = 6 \pi \eta' a_i A \left\{ 1 + \frac{2}{7} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2}{a_i^4} + \frac{31}{36} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2 \varkappa}{a_i^3} + \frac{158}{189} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2 \varkappa^2}{a_i^2} + \frac{2}{27} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2 \varkappa^3}{a_i} \right.,$$

oder mit Benutzung von (29) unter Vernachlässigung höherer Potenzen von α_2^2 / a_i^4

$$K = 6 \pi \eta' a_i U \left\{ 1 + \frac{11}{28} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2}{a_i^4} + \frac{347}{288} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2 \varkappa}{a_i^3} + \frac{18\,713}{7560} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2 \varkappa^2}{a_i^2} + \frac{387}{864} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2 \varkappa^3}{a_i} \right\}. \quad (35)$$

Für die Beweglichkeit erhalten wir demnach mit genügender Näherung den Ausdruck

$$B = B^0 \left\{ 1 - \left(\frac{11}{28} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2}{a_i^4} + \frac{347}{288} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2 \varkappa}{a_i^3} + \frac{18\,713}{7560} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2 \varkappa^2}{a_i^2} + \frac{387}{864} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_2^2 \varkappa^3}{a_i} \right) \right\}, \quad (36)$$

wo B^0 die Beweglichkeit bei Vernachlässigung der elektrischen Kräfte bedeutet. Setzen wir noch den für unendliche Verdünnung gültigen Bornschen Wert gleich B_0, also

$$B_0 = B^0 \left(1 - \frac{11}{28} \frac{\eta}{\eta'} \frac{\alpha_1^2 z_i^2 \varepsilon^2}{E_0^2 a_i^4} \right) = B^0 \left(1 - \frac{11}{28} \frac{\eta}{\eta'} \alpha_3 \right) \quad (37)$$

mit

$$\alpha_3 = \frac{\alpha_2^2}{a_i^4} (1 + a_i \varkappa)^2, \quad (38)$$

so können wir (36) auf die Form bringen

$$B = \frac{B_0}{(1 + a_i \varkappa)^2} \left\{ 1 - \left(\frac{347}{288} \frac{\eta}{\eta'} \alpha_3 a_i \varkappa + \frac{18\,713}{7560} \frac{\eta}{\eta'} \alpha_3 a_i^2 \varkappa^2 \right. \right.$$
$$\left. \left. + \frac{387}{864} \frac{\eta}{\eta'} \alpha_3 a_i^3 \varkappa^3 - 2 a_i \varkappa - a_i^2 \varkappa^2 \right) \frac{B^0}{B_0} \right\} \quad (39)$$

oder mit Vernachlässigung höherer Potenzen von α_3

$$B = B_0 \left\{1 - \frac{0{,}234\, a_i \varkappa + 2{,}08\, a_i^2 \varkappa^2 + 0{,}355\, a_i^3 \varkappa^3}{(1 + a_i \varkappa)^2} \cdot \alpha_3 \frac{\eta}{\eta'}\right\}. \qquad (40)$$

Wir wollen noch für ein-einwertige Substanzen die in der Formel (40) auftretenden Zahlenfaktoren ausrechnen; dazu müssen wir, wie bereits erwähnt, s nahezu gleich 0 annehmen. Ferner führen wir für den Ionenradius eine mittlere Größe ein, etwa $2 \cdot 10^{-8}$ cm, und setzen mit Debye $\eta' = \eta$ und $M = 5{,}7 \cdot 10^{-19}$. Dann wird für normale Temperatur ($T = 300^0$ K) aus (20) angenähert $\alpha_1 = 1{,}42 \cdot 10^{-5}$, daraus aus (23) und (9) $\alpha_2 = \dfrac{0{,}84 \cdot 10^{-16}}{1 + 0{,}654 \sqrt{\gamma}}$ und aus (38) $\alpha_3 = 4{,}42 \cdot 10^{-2}$, also die Beweglichkeit

$$B = B_0 \left(1 - 4{,}42 \cdot 10^{-2} \frac{0{,}153 \sqrt{\gamma} + 0{,}859\, \gamma + 0{,}099 \sqrt{\gamma^3}}{(1 + 0{,}654 \sqrt{\gamma})^2}\right),$$

oder als Potenzreihe in $\sqrt{\gamma}$ geschrieben

$$B = B_0 (1 - 0{,}0068 \sqrt{\gamma} - 0{,}0307\, \gamma + 0{,}0386 \sqrt{\gamma^3} - 0{,}0203 \gamma^2 + \cdots). \qquad (40')$$

Die Koeffizienten der höheren Potenzen von $\sqrt{\gamma}$ haben alternierendes Vorzeichen und konvergieren gegen Null.

Eine analoge Formel ergäbe sich daraus natürlich auch für die Zähigkeit. Sie stellt sich als eine Potenzreihe in $\sqrt{\gamma}$ dar und reduziert sich daher, wenn man sich auf die beiden ersten Glieder beschränkt, auf das Gesetz (6). Uns interessiert davon nur die erste Näherung, das Wurzelgesetz:

$$\frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0} = 0{,}0068 \sqrt{\gamma} + \cdots$$

Der Faktor 0,0068 ist größenordnungsgemäß in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Jones und Dole.

Im folgenden wollen wir der Kürze halber (40) in der Form

$$B = B_0 \cdot F(a_i, \varkappa) \qquad (40'')$$

verwenden; die Bedeutung von F ergibt sich aus (40).

§ 3. Der Diffusionskoeffizient. Wir wenden uns jetzt unserer Hauptaufgabe zu, der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration. In § 1 haben wir den einzuschlagenden Weg bereits angegeben: Es gelten für jede Ionensorte Differentialgleichungen der Gestalt (3) mit Beweglichkeiten, die nach (40) von der Konzentration abhängen. Wir wollen uns zunächst mit binären Elektrolyten befassen; c_a und c_k seien

die Konzentrationen von Anion bzw. Kation, z_a und z_k ihre Wertigkeiten, a_a und a_k die Ionenradien und U, V ihre Beweglichkeiten. Ferner nehmen wir vollkommenen Zerfall an, also

$$\frac{c_a}{c_k} = \frac{z_k}{z_a}. \tag{41}$$

Dann gelten für c_a und c_k die Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial c_a}{\partial t} &= D_0^a \Delta c_a + \operatorname{div}\left(U \cdot F(a_a, \varkappa) \cdot c_a z_a \varepsilon \operatorname{grad} \varphi_a\right), \\ \frac{\partial c_k}{\partial t} &= D_0^k \Delta c_k + \operatorname{div}\left(V \cdot F(a_k, \varkappa) \cdot c_k \cdot z_k \varepsilon \operatorname{grad} \varphi_k\right). \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Dabei sind mit D_0^a, D_0^k die Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für Anion und Kation bezeichnet und die Indizes a bzw. k bei φ bedeuten, daß das Potential an der Stelle eines Anions oder Kations zu nehmen ist.

Aus der Gültigkeit des Fickschen Gesetzes in unendlich verdünnten Lösungen folgt bekanntlich in Verallgemeinerung von (2)

$$D_0^a = D_0^k = D_0 = kT \cdot UV \frac{z_a + z_k}{U \cdot z_a + V \cdot z_k}, \tag{43}$$

oder für $z_a = z_k$ die Nernstsche Formel (2). Daher nehmen die Gleichungen (42) die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial c_a}{\partial t} &= \operatorname{div}\left(D_0 \operatorname{grad} c_a + UF(a_a, \varkappa) c_a z_a \varepsilon \frac{d\varphi_a}{dc} \operatorname{grad} c\right), \\ \frac{\partial c_k}{\partial t} &= \operatorname{div}\left(D_0 \operatorname{grad} c_k + VF(a_k, \varkappa) c_k z_k \varepsilon \frac{d\varphi_k}{dc} \operatorname{grad} c\right) \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

an. Für die Gesamtkonzentration $c = c_a + c_k$ gilt demnach die Diffusionsgleichung (4) mit dem Diffusionskoeffizienten

$$D(c) = D_0 + UF(a_a, \varkappa) c_a z_a \varepsilon \frac{d\varphi_a}{dc} + VF(a_k, \varkappa) c_k z_k \varepsilon \frac{d\varphi_k}{dc}, \tag{45}$$

oder mit Benutzung von (41)

$$D(c) = D_0 + \left(UF(a_a, \varkappa)\right) \frac{d\varphi_a}{dc} + VF(a_k, \varkappa) \frac{d\varphi_k}{dc}\Big) \cdot \frac{z_a z_k \varepsilon}{z_a + z_k} \cdot c. \tag{45'}$$

Wir brauchen jetzt die Potentiale φ_a und φ_k. Sie werden aus (10) erhalten, wenn man $r = a_a$ oder $r = a_k$ setzt und das Eigenpotential des Ions abzieht. Es ist demnach

$$\varphi_i = -\frac{z_i \varepsilon}{E_0} \frac{\varkappa}{1 + a_i \varkappa} \quad (i = a, k). \tag{46}$$

Ersetzen wir noch die verschiedenen a_i durch einen Mittelwert a, der also nicht mehr für eine Ionensorte, sondern für einen Elektrolyten charakteristisch ist, so erhalten wir

$$D(c) = D_0 - (U z_a + V z_k) F(a, \varkappa) \frac{z_a z_k \varepsilon^2}{E_0 (z_a + z_k)} \cdot c \frac{d}{dc} \left(\frac{\varkappa}{1 + a\varkappa} \right). \quad (45'')$$

Nun gilt wegen (43)

$$U z_a + V z_k = (z_a + z_k) \cdot k T \frac{U V}{D_0}. \quad (47)$$

Daher ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten endlich, wenn wir noch die Konzentration in Mol/Liter angeben,

$$D(c) = D_0 - k T \frac{U V}{D_0} F(a, \varkappa) \frac{z_a z_k \varepsilon^2}{E_0} \cdot \gamma \frac{d}{d\gamma} \left(\frac{\varkappa}{1 + a\varkappa} \right). \quad (48)$$

Für kleine Konzentrationen ist $a\varkappa \ll 1$ und nach (40) ist die Beweglichkeit in gleicher Näherung konstant. Als Grenzgesetz für den Diffusionskoeffizienten erhalten wir also

$$D(c) = D_0 - k T \frac{U V}{D_0} \frac{z_a z_k \varepsilon^2}{2 E_0} \cdot \varkappa, \quad (49)$$

oder, direkt als Wurzelgesetz geschrieben,

$$D(c) = D_0 (1 - C' \sqrt{\gamma}), \quad (49')$$

wo wegen (9) und (9')

$$C' = k T \frac{U V}{D_0^2} \cdot \frac{z_a z_k \varepsilon^2}{2 E_0} \cdot \sqrt{\frac{4 \pi \varepsilon^2 N}{E_0 k T \cdot 1000}} \cdot \sqrt{\sum_i \nu_i z_i^2} \quad (50)$$

eine positive Konstante ist. Es tritt also bei allen Elektrolyten zunächst eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit wachsender Konzentration ein.

Bei größeren Konzentrationen haben wir statt der ersten Näherung (49) den unveränderten Ausdruck (48) zu benutzen und erhalten

$$D(c) = D_0 - k T \frac{U V}{D_0} \frac{z_a z_k \varepsilon^2}{2 E_0} \frac{\varkappa}{(1 + a\varkappa)^2} \cdot F(a, \varkappa). \quad (51)$$

Unsere Überlegungen lassen sich auch ohne weiteres auf die Diffusion nichtbinärer Elektrolyte übertragen. Wenn wir mit c_i die Konzentration der i-ten von n Ionensorten bezeichnen, mit z_i ihre Wertigkeit, mit B_i ihre Beweglichkeit und mit φ_i das Potential an der Stelle eines solchen Ions, so gilt zunächst für jede Ionensorte die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \operatorname{div} \left(D_0 \operatorname{grad} c_i + B_i F(a, \varkappa) c_i z_i \varepsilon \frac{d\varphi_i}{dc} \operatorname{grad} c \right).$$

(Die verschiedenen Ionenradien a_i sind wieder durch einen Mittelwert a ersetzt.)

Daraus folgt für die Gesamtkonzentration $c = \sum_{i=1}^{n} c_i$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}\left\{\left(D_0 + \sum_{i=1}^{n} B_i c_i z_i \varepsilon \frac{d\varphi_i}{dc} F(a, \varkappa)\right) \operatorname{grad} c\right\}.$$

Bei vollkommenem Zerfall gilt wieder

$$c_i \cdot z_i = \text{const} \tag{41'}$$

und wir können die c_i durch die Gesamtkonzentration c ausdrücken:

$$c_i = \frac{c}{\sum_{k=1}^{n} \frac{z_i}{z_k}}. \tag{52}$$

Für die Diffusion des Elektrolyten gilt also wieder die Diffusionsgleichung (4) mit dem Diffusionskoeffizienten

$$D(c) = D_0 - \left(\sum_i B_i \frac{z_i^2}{\sum_k \frac{z_i}{z_k}}\right) \cdot \frac{\varepsilon^2}{E_0} \cdot c \frac{d}{dc}\left(\frac{\varkappa}{1 + a\varkappa}\right) \cdot F(a, \varkappa),$$

oder nach (9)

$$D(c) = D_0 - \left(\sum_i B_i \frac{z_i^2}{\sum_k \frac{z_i}{z_k}}\right) \cdot \frac{\varepsilon^2}{2E_0} \cdot \frac{\varkappa}{(1 + a\varkappa)^2} \cdot F(a, \varkappa) \tag{53}$$

bzw. als erste Näherung

$$D(c) = D_0 - \left(\sum_i B \frac{z_i^2}{\sum_k \frac{z_i}{z_k}}\right) \cdot \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{2E_0}. \tag{53'}$$

Man könnte weiter mit Hilfe der bekannten Formeln für die Aktivitätskoeffizienten f die Gleichungen (49) und (51) so umschreiben, daß man $\log f$ einführt und hätte damit auch in Diffusionsmessungen ein Mittel zur Bestimmung von f in der Hand. Diese Methode wäre aber sehr mangelhaft, da ja bei der Ableitung dieser Gleichungen eine eventuelle Ionenassoziation bisher nirgends berücksichtigt wurde; ein derartiger Effekt müßte aber gerade bei Diffusionsmessungen eine wesentliche Rolle spielen. Wir wollen seinen Einfluß daher jetzt näher betrachten.

§ 4. Berücksichtigung der Ionenassoziation. Es wäre natürlich möglich, durch genauere Lösung der Poissonschen Gleichung (7) — also Berücksichtigung der höheren Potenzen von $\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}$ — ohne eine Zusatzannahme

wie die der Ionenassoziation im Sinne Bjerrums[1]) auszukommen, wie es z. B. Müller[2]) durch graphische Integration von (7) gelang und unter anderen Gromwall, La Mer und Sandved[3]), Lange und Meixner[4]) auf rechnerischem Wege. Da sich aber die einfachere und anschauliche Methode Bjerrums in vielen Fällen gut bewährt hat — vor allem kann man wohl auch die Nernstsche Theorie der Verdünnungswärmen[5]) als Erfolg der Idee der Assoziation ansehen —, liegt es nahe, unser Problem ebenfalls auf Grund dieser Ansicht zu behandeln.

Wir betrachten also zwei Ionen, die sich auf mehr als einen gewissen Minimalabstand genähert haben, als assoziiert, d. h. wie nehmen an, daß sich ihre elektrischen Wirkungen auf die anderen Ionen aufheben. Der gesamte Diffusionsstrom $\mathfrak{G}$ setzt sich dann additiv aus dem der freien und dem der assoziierten Ionen zusammen, wobei der Diffusionskoeffizient des ersten Teils durch (49), (51) oder (53) gegeben ist und der des zweiten Teiles konstant sein muß.

Ist α der Assoziationsgrad und D_a der konstante Diffusionskoeffizient des assoziierten Teiles, so gilt daher

$$\begin{aligned}\mathfrak{G} &= -D(c)\,\mathrm{grad}\,(1-\alpha)c - D_a\,\mathrm{grad}\,\alpha c\\ &= -D(c)\,\mathrm{grad}\,c - \big(D_a - D(c)\big)\,\mathrm{grad}\,\alpha c.\end{aligned}$$

Da α noch Funktion der Konzentration ist, wird weiter

$$\mathfrak{G} = -\left\{D(c) + \big(D_a - D(c)\big)\left(\alpha + c\frac{d\alpha}{dc}\right)\right\}\,\mathrm{grad}\,c \qquad (54)$$

und der beobachtbare Diffusionskoeffizient D^* ist

$$D^* = D(c) + \big(D_a - D(c)\big)\left(\alpha + c\frac{d\alpha}{dc}\right). \qquad (55)$$

Dabei ist α für ein-einwertige Elektrolyte und sehr kleine Konzentrationen nach Bjerrum durch

$$\alpha = \gamma\,\frac{4\pi N}{1000}\left(\frac{\varepsilon^2}{E_0 k T}\right)^3 \cdot Q(b) \qquad (56)$$

---

[1]) N. Bjerrum, Det kgl. danske vid. selsk., Math.-fys. Med. **7**, H. 9, 1926.
[2]) H. Müller, Phys. ZS. **28**, 324, 1927.
[3]) T. H. Gromwall, V. K. La Mer u. K. Sandved, ebenda **29**, 358, 1928.
[4]) E. Lange u. J. Meixner, ebenda **30**, 670, 1929.
[5]) W. Nernst, ZS. f. Elektrochem. **33**, 428, 1928; W. Nernst u. W. Orthmann, ZS. f. phys. Chem. **135**, 199, 1928.

gegeben, wo

$$Q(b) = \int_2^b e^y y^{-4}\, dy \qquad \left(y = \frac{\varepsilon^2}{r E_0 k T} \text{ und } b = \frac{\varepsilon^2}{a' E_0 k T}\right)$$

bedeutet (a' bezeichnet die Summe der Ionenradien).

Zur Berechnung größerer Assoziationsgrade ist an Stelle von (56) das Massenwirkungsgesetz zu verwenden, wobei die assoziierten Ionen den Aktivitätskoeffizienten 1 erhalten müssen, da sie ja nicht mehr nach außen wirken können, während der der freien Ionen nach Debye-Hückel für eine Lösung von der Konzentration $\gamma(1-\alpha)$ und für Ionen von der Größe des Bjerrumschen Minimalabstandes einzusetzen ist. Es gilt also

$$\frac{\alpha\gamma}{[\gamma(1-\alpha)f']^2} = K, \tag{57}$$

wobei

$$K = \frac{4\pi N}{1000}\left(\frac{\varepsilon^2}{E_0 k T}\right)^3 \cdot Q(b)$$

ist, da natürlich (57) für kleine Werte von γ, also auch kleine α, in (56) übergehen muß.

Die Bestimmungsgleichung für den Assoziationsgrad ist demnach

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = f'^2 \cdot \gamma \cdot \frac{4\pi N}{1000}\left(\frac{\varepsilon^2}{E_0 k T}\right)^3 \cdot Q(b). \tag{57'}$$

Daraus kann man α allerdings nur durch Probieren gewinnen, da ja auch f' noch von α abhängt. Kennt man α als Funktion von γ, so müßte man weiter — etwa auf graphischem Wege — die Werte von $d\alpha/dc$ bestimmen und dann erst wird eine Auswertung der Formel (55) für den experimentell beobachtbaren Diffusionskoeffizienten möglich. Außerdem muß D_a, der Diffusionskoeffizient für den assoziierten Teil, dazu bekannt sein; zu seiner Bestimmung läge es nahe, die Einsteinsche Formel

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \tag{58}$$

zu benutzen und für R die Summe der Ionenradien einzusetzen. Doch sind die aus verschiedenen Beobachtungsmethoden errechneten Ionenradien bekanntlich so stark verschieden, daß hier wohl der Willkür ein zu großer Spielraum gelassen wird — man wird sicher durch geeignete Wahl aus den von verschiedenen Autoren angegebenen Ionenradien jeden gerade nötigen Wert für D_a berechnen können. Dagegen erscheint es berechtigter, einige Erfahrungen der oben erwähnten Bornschen Arbeit zu benutzen.

Infolge der Bedeutung, die sie für unsere weiteren Schlüsse haben, sei es uns erlaubt, sie hier kurz zu zitieren.

Born hat gezeigt, daß die Bewegung einer geladenen Kugel durch eine Dipolflüssigkeit ebenfalls durch eine Stokessche Formel beschrieben wird, wenn an Stelle des „wahren Radius" R ein „scheinbarer" R^* tritt, der mit dem wahren durch die Beziehung

$$R^* = R\left(1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0}{R}\right)^4\right) \tag{59}$$

zusammenhängt. Der in dieser Formel auftretende „charakteristische Radius" R_0 ist von der Temperatur, der Ladung der Kugel und den Eigenschaften der Flüssigkeit abhängig; in unserer Bezeichnung wird

$$R_0 = \sqrt[4]{\frac{33}{28}\frac{\eta}{\eta'}\alpha_1^2 \cdot \left(\frac{z_i\,\varepsilon}{E_0}\right)^2}.$$

[Die Formulierung (59) ist natürlich auch aus unserer Gleichung (36) für $\varkappa = 0$ abzuleiten, alle unsere Resultate müssen in diesem Falle ja in die entsprechenden bei Born übergehen.] Born wählt diese Darstellung, weil dadurch R_0 als Minimum von R^* als Funktion von R eine anschauliche Bedeutung erhält. Er setzt dann $R/R_0 = x$, $R^*/R_0 = y$ und schreibt (59) in der Form

$$y = x\left(1 + \frac{1}{3\,x^4}\right).$$

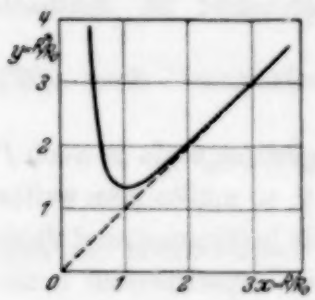


Fig. 1.

Diese Gleichung enthält keine physikalischen Konstanten mehr.

Der Verlauf der Funktion $y(x)$ wird in Fig. 1, die gleichfalls der Bornschen Arbeit entnommen ist, dargestellt. Man erkennt, daß zur Bestimmung von R aus R^* und R_0 noch festgelegt werden muß, auf welchem Ast der Kurve $y(x)$ der Wert R^*/R_0 liegen soll. Als R_0 wählt Born den wahren Radius des Cs-Ions, bei 18° C, es wird also $R_0 = 0{,}833$ Å.

Die Anwendung dieser Überlegungen auf unser Problem lautet folgendermaßen: Es unterliegt keinem Zweifel, daß für unendliche Verdünnung die Bewegung eines Ions der einer geladenen Kugel zumindest in guter Näherung gleicht; dieser von anderen Ionen unbeeinflußten Kugelbewegung entspricht wieder die Diffusion mit dem Nernstschen Diffusionskoeffizienten (2). Wir können dann formal die „Ionenradien" bilden, die sich nach der Einsteinschen Beziehung (58) aus den Diffusionskoeffizienten D_0 ergeben. Sie sind also scheinbare Radien R^* fiktiver geladener Kugeln.

Es liegt nun nahe, die assoziierten Ionen als die entsprechenden ungeladenen Kugeln zu behandeln, da sie ja eben nach außen weder auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels, noch auf die umgebenden Ionen wirken sollen. Durch diese Annahme ist aber ihr Radius — und damit auch der Diffusionskoeffizient — bestimmt; er ist der wahre Radius unserer fiktiven geladenen Kugeln, die mit dem Nernstschen Diffusionskoeffizienten diffundieren. Der Wert von D_a ergibt sich dann — wieder formal nach einer Einsteinschen Formel gebildet — mit

$$D_a = D_0 \frac{R^*}{R}. \tag{60}$$

Wir müssen nur noch bestimmen, auf welchem Ast der Kurve $y(x)$ unsere R^*/R_0 liegen sollen; es ist plausibel, den linken Ast zu wählen, da sich für die kleinsten Ionen, die Li-Salze, die größten scheinbaren Radien ergeben: lägen die R^*/R_0 auf dem rechten Ast, so würden wir auch für die wahren Radien mit wachsendem Atomgewicht des Kations bei gleichem Anion abnehmende Werte erhalten, was unwahrscheinlich ist.

Allerdings muß noch darauf hingewiesen werden, daß wir mit unserer Bestimmung von D_a zwar einer Ungenauigkeitsquelle entgehen, indem wir keine Werte für wirkliche Ionenradien benutzen, aber dafür eine andere Schwierigkeit in Kauf nehmen müssen: Die Verwendung der Bornschen Formel für Radien, die nicht groß gegen R_0 sind, und schon die Bestimmung von R_0 selbst sind eigentlich Extrapolationen. Da sie aber immerhin sicher wenigstens ungefähr richtige Ergebnisse liefern, können wir sie wohl ohne viel Bedenken anwenden und ihnen mehr Zutrauen schenken als der ersten erwähnten Möglichkeit der Berechnung von D_a.

Wir nehmen also im folgenden D_a als bekannt an. Dann können wir, wenn wir α bzw. f' einer der Arbeiten entnehmen, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigen, mit Hilfe von Formel (55) D^* als Funktion der Konzentration angeben. Umgekehrt ist es aber auch möglich, wenn für D^* zuverlässige Messungen vorliegen, Gleichung (55) zur Berechnung des Assoziationsgrades und damit auch des Aktivitätskoeffizienten zu verwenden. Darauf wollen wir im letzten Teile der Arbeit noch zurückkommen.

Es muß noch erwähnt werden, daß die hier skizzierte Auffassung prinzipiell keinen Unterschied zwischen assoziierten Ionen und nichtdissoziierten Molekülen gestattet; wir hätten für beide den gleichen Diffusionskoeffizienten anzusetzen und eine Bestimmung des Assoziationsgrades käme auf die Berechnung der Summe des assoziierten und des nichtdissoziierten Bruchteiles der Gesamtkonzentration heraus. Allerdings kann

unsere Darstellung auch nicht den Anspruch darauf erheben, die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bis zu derart hohen Konzentrationen, wo ein beträchtlicher Bruchteil der Elektrolytlösung in Molekülform auftritt, wirklich richtig wiederzugeben. [Es sei hier an die bekannten Arbeiten über den Ramaneffekt an Elektrolytlösungen erinnert, wie sie unter anderen Carrelli, Pringsheim und Rosen[1]) und Rao[2]) ausgeführt haben und die zumindest bei starken Säuren bis zu sehr hohen Konzentrationen praktisch vollkommenen Zerfall ergeben; das gleiche ist natürlich auch bei anderen starken Elektrolyten zu erwarten.]

Wahrscheinlich treten auch schon bei viel niedrigeren Konzentrationen Störungen durch Assoziation von mehr als zwei Ionen auf, die wir hier nicht berücksichtigt haben. Es ist übrigens leicht einzusehen, daß die Zunahme der Assoziation von drei Ionen eine Verminderung des Diffusionskoeffizienten zur Folge haben muß, während stärkeres Auftreten der Assoziation von vier Ionen wieder eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten bewirken könnte. Denn abgesehen von der Vergrößerung des Radius wäre eine Kombination von drei Ionen nach außen hin wohl als elektrisch geladen aufzufassen, würde also sowohl die Nachbarionen als auch die Wasserdipole beeinflussen und daher in ihrer Bewegung langsamer sein als gleich große neutrale Körper, dagegen wäre eine Vereinigung von vier Ionen wenigstens nahezu elektrisch unbeeinflußbar und es ist denkbar, daß sie sich schneller als die „geladenen" assoziierten drei Ionen bewegen könnte.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung. Diffusionsmessungen an Elektrolyten liegen zwar in großer Zahl vor, meist aber erstrecken sie sich nicht über ein größeres Konzentrationsintervall und haben daher für uns keine Bedeutung. Eine Reihe von Werten für den Diffusionskoeffizienten zwischen 0,005- und 1,0 normal teilen unter anderen Thovert[3]), Oeholm[4]) und Clack[5]) mit, doch ist bei ihnen wie wohl allen bisherigen Autoren der Auswertung der Messungen die Ficksche Differentialgleichung (1) zugrunde gelegt, was nach unseren Überlegungen höchstens für die stärksten Verdünnungen unbedenklich ist. Es scheinen also verläßliche Werte über ein größeres Konzentrationsintervall nur in den in der vierten Mitteilung dieser Reihe (Zuber

---

[1]) A. Carrelli, P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 511, 1928.

[2]) I. Ramakrishna Rao, Nature **124**, 762, 1929; Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 279, 1930.

[3]) G. Thovert, C. R. **133**, 1197, 1901; **134**, 594, 826, 1902 u. a.

[4]) L. W. Oeholm, ZS. f. phys. Chem. **50**, 309, 1904; Medd. K. Vet. Nobelinst. **2**, 23, 1912.

[5]) B. W. Clack, Proc. Phys. Soc. **21**, 374, 1909; **24**, 40, 1911; **36**, 313, 1919; Nature **107**, 445, 1921.

und Sitte, l. c.) angeführten Diffusionskoeffizienten vorzuliegen; sie allein sind demnach im folgenden berücksichtigt.

Soweit die Messungen bei den kleinsten Konzentrationen genügend genau sind, kann man vor allem die Richtigkeit der Näherungsformel (49) für $D\,(c)$ prüfen. Dies geschieht natürlich am einfachsten, indem man die gemessenen Diffusionskoeffizienten als Funktionen von $\sqrt{\gamma}$ zeichnet; in einem

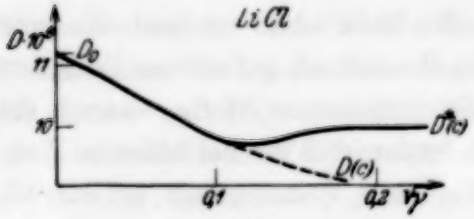


Fig. 2. Li Cl. $C' = 1{,}375$ experimentell. $C' = 1{,}330$ theoretisch.

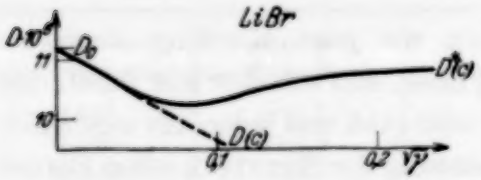


Fig. 3. Li Br. $C' = 1{,}340$ experimentell. $C' = 1{,}395$ theoretisch.

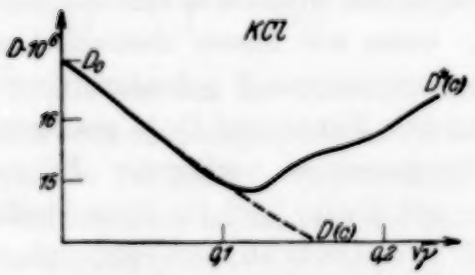


Fig. 4. K Cl. $C' = 1{,}185$ experimentell. $C' = 1{,}160$ theoretisch.

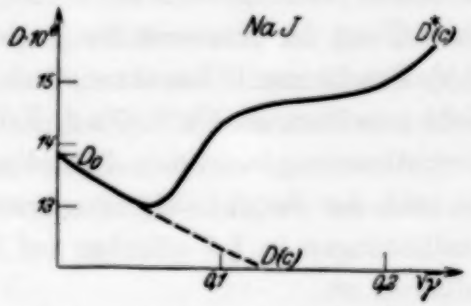


Fig. 5. Na J. $C' = 1{,}235$ experimentell. $C' = 1{,}188$ theoretisch.

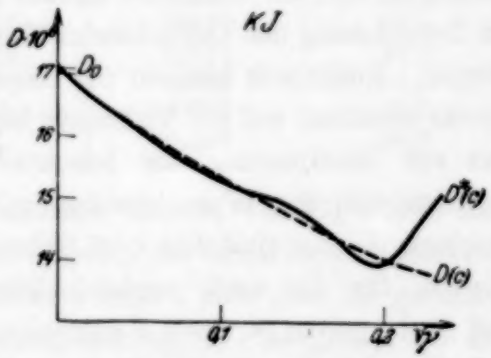


Fig. 6. K J. $C' = 1{,}20$ experimentell. $C' = 1{,}159$ theoretisch.

Konzentrationsbereich, wo die Ionenassoziation noch keine wesentliche Rolle spielt, sollten sich dann Gerade ergeben. Von den acht gemessenen Substanzen sind bei drei Stoffen — Na Cl, Na Br, K Br — die bei den kleinsten Konzentrationen bestimmten Diffusionskoeffizienten zu stark verschieden, sie gestatten nicht, mit hinreichender Sicherheit einen Verlauf der Funktion $D^*\,(c)$ anzugeben. Bei allen anderen — Li Cl, Li Br, K Cl, Na J, K J — läßt sich dies mit ziemlicher Präzision tun und die Ergebnisse sind in

den Fig. 2 bis 6 wiedergegeben. Dabei bedeuten die ausgezogenen Kurven die gemessene Funktion $D^*(c)$, die gestrichelte die nach (49) und (51) berechneten Diffusionskoeffizienten. (Die Werte von U und V sind den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.) Außerdem sind zu jeder Figur noch die durch (50) definierten Konstanten C' angegeben und die entsprechenden experimentell gefundenen Größen.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist bemerkenswert gut. Es ist möglich, daß sie bei einigen Salzen (KCl, KJ) sogar durch Meßfehler zufällig verbessert wird, auf alle Fälle aber verdient die gute Darstellung der Kurvenanfänge durch die theoretisch gefundene Funktion $D(c)$ Beachtung. Charakteristisch für alle gemessenen Stoffe — auch die nicht gezeichneten NaCl, NaJ, KJ — ist ferner, daß die bei höheren Konzentrationen gemessenen Diffusionskoeffizienten systematisch größer als die nach der Formel (51) berechneten sind — ein Verhalten, das nach den Ausführungen in § 4 offenbar auf beträchtliche Assoziationsgrade zurückzuführen ist.

Zur Berechnung von $D(c)$ brauchen wir jetzt allerdings doch bestimmte Werte für die Ionenradien; der Fehler, den wir aber hier durch eine ungenaue Wahl machen können, ist nicht sehr groß und jedenfalls wesentlich kleiner als der, der durch die direkte Benutzung der Einsteinschen Formel zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten des assoziierten Teiles entstehen könnte. Außerdem können wir das Gesetz (40) für die Beweglichkeit, wie bereits erwähnt, auf die Viskosität übertragen und erhalten so eine Möglichkeit zur Bestimmung der Ionenradien, wenn wir unsere theoretischen Koeffizienten des Wurzelgesetzes mit den experimentell gefundenen vergleichen. Leider sind nur zwei Substanzen von Jones und Dole gemessen worden, für die auch zugleich Diffusionsmessungen vorliegen. Jones und Dole geben (s. auch Falkenhagen und Dole, l. c.) für diese Stoffe — LiCl und KCl — die Koeffizienten 0,0067 bzw. 0,0047 an; dem entsprechen nach unserer Formel Ionenradien von 1,996 und 2,225 Å. Für die anderen Stoffe wurde allgemein ein Mittelwert — 2,2 Å — benutzt, da die berechneten Assoziationsgrade ja auf alle Fälle wegen der vielleicht plausiblen, aber sicher nicht unbedingt verläßlichen Annahme des Diffusionskoeffizienten für den assoziierten Teil nur ungefähr richtige Werte liefern können.

Wir wollen nun, wie wir es in § 4 angedeutet haben, versuchen, aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten D^* mit Hilfe von Gleichung (55) die Assoziationsgrade α zu berechnen. Es ist also Gleichung (55) als lineare

Differentialgleichung für die unbekannte Funktion $\alpha(c)$ aufzufassen. Wir schreiben sie in der Form

$$\alpha + c\frac{d\alpha}{dc} = \frac{D^*(c) - D(c)}{D_a - D(c)} = G(c). \tag{61}$$

Aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten D^*, den theoretisch nach Gleichung (51) berechneten $D(c)$ und den konstanten Diffusionskoeffizienten D_a des assoziierten Teiles ist $G(c)$ bestimmt.

Die Größen D_a sind in Tabelle 1 zusammengestellt: In der ersten Spalte stehen die betreffenden Elektrolyte, in der zweiten die Diffusionskoeffizienten für unendliche Verdünnung nach Nernst, in der dritten die formal mit Hilfe der Einsteinschen Formel aus ihnen berechneten „scheinbaren Radien" R^* in Å, in der vierten die daraus nach der Bornschen Formel (59) bestimmten „wahren Radien" R ebenfalls in Å, in der letzten endlich die aus (60) gewonnenen Diffusionskoeffizienten D_a der assoziierten Ionen.

Tabelle 1.

Substanz	$D_0 \cdot 10^6$	R^*	R	$D_a \cdot 10^6$
LiCl	11,2	1,88	0,491	42,9
LiBr	11,2	1,88	0,491	42,9
NaCl	13,7	1,55	0,569	37,2
NaBr	13,8	1,535	0,572	37,1
NaJ	13,8	1,535	0,572	37,1
KCl	16,9	1,255	0,639	33,3
KBr	17,1	1,24	0,652	32,5
KJ	17,1	1,24	0,652	32,5

Mit den aus der Tabelle 1 entnommenen Werten von D_a wurde nun nach dem oben angedeuteten Verfahren für jeden der untersuchten Elektrolyte die Funktion $G(c)$ berechnet. Hieraus ergibt sich nun die gesuchte Funktion $\alpha(c)$, indem man die Differentialgleichung (61) integriert, was auf die Formel

$$\alpha = \frac{1}{c}\int_0^c G(c)\,dc \tag{62}$$

führt. Zur Auswertung von $\alpha(c)$ nach (62) wird am besten ein graphisches Verfahren benutzt. Die Resultate dieser Berechnung enthält die Tabelle 2, in deren erster Spalte wieder die betreffenden Elektrolyten stehen, während die zweite bis siebente Spalte für die jeweils am Kopf der Spalte angegebenen Konzentrationen die zugehörigen errechneten Assoziationsgrade enthält.

Tabelle 2.

γ (Mol/Liter)	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
LiCl	0,0008	0,0189	0,0325	0,0473	0,0565	0,0635
LiBr	0,0151	0,0352	0,0489	0,0652	0,0772	0,0931
NaCl	0,0231	0,0524	0,0741	0,0961	0,1110	0,1710
NaBr	0,0230	0,0590	0,1020	0,1545	0,1949	0,2455
NaJ	0,0382	0,0861	0,1329			
KCl	0,0259	0,0688	0,0824	0,0951	0,1266	0,1642
KBr	0,0776	0,1482	0,2176	0,2892		
KJ	0,0027	0,0161	0,0565			

Es muß nochmals betont werden, daß den in der Tabelle angegebenen Zahlenwerten keinesfalls die Bedeutung exakt bestimmter Werte zugeschrieben werden soll, da ja nicht nur die Ionenradien höchstens annähernd genau bestimmt sind, sondern vor allem die eingesetzten Diffusionskoeffizienten D_a nicht mehr als eine plausible Abschätzung sein sollen. Dennoch bleibt das Ergebnis bemerkenswert: Unsere Resultate weichen in drei Punkten wesentlich von den Angaben ab, die Nernst in seiner Arbeit über die Verdünnungswärmen und der daran angeschlossenen Theorie der elektrolytischen Dissoziation[1]) macht. Einmal sind die von uns gefundenen Assoziationsgrade um so viel höher als Nernsts Werte (sie entsprechen natürlich den „wahren Dissoziationsgraden" α bei Nernst, nicht den „scheinbaren" α'), daß diese Diskrepanz sicher nicht nur auf die Ungenauigkeit unserer Werte zurückgeführt werden kann. Zweitens ist es unmöglich, die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von LiCl zu deuten, wenn, wie es Nernst annimmt, dieser Stoff noch bei einer Konzentration von 0,1 normal vollkommen zerfallen ist; wir müssen bei dieser Konzentration etwa 3% als assoziiert betrachten und an diesem Resultat ändert sich auch nicht viel, wenn wirklich wegen der Elektrostriktion ein beträchtlich größerer Ionenradius für das Li-Ion zu setzen wäre. Damit kommen wir zu dem dritten Punkt: Die Elektrostriktion kann nicht in dem Maße wirksam sein, daß sie alle individuellen Unterschiede zwischen den Ionen durch die Wasserhüllen aufhebt, wie es Nernst verlangt; er will ja nur den Assoziationsgrad als charakteristische Größe gelten lassen und die Ionenradien für alle Stoffe gleich ansetzen. Dann wäre es aber unerklärlich, warum die Abnahme des Diffusionskoeffizienten in dem Konzentrationsbereich, wo die Assoziation noch keine wesentliche Rolle spielt, nicht für alle Substanzen gleich erfolgt. Daß dies aber nicht der

[1]) W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **135**, 237, 1928.

Fall ist, zeigen die Fig. 2 bis 6 wohl deutlich genug. Der Vorgang Nernsts, der den Debyeeffekt für alle Stoffe gleich ansetzt, scheint also nicht gerechtfertigt zu sein. Außerdem ist auch die Annahme der Gültigkeit eines Wurzelgesetzes für die Verdünnungswärmen nach Debye bis zu Konzentrationen von 0,1 normal eine kaum zulässige Extrapolation.

Eine exakte Theorie der Elektrolyte müßte demnach stets von individuell verschiedenem Verhalten der Ionen ausgehen und sowohl deren gegenseitige Beeinflussung in Betracht ziehen, als auch eine Ionenvereinigung berücksichtigen: also eine Verschmelzung der Debye-Hückelschen Theorie mit den ursprünglichen Gedanken von Arrhenius, ganz im Sinne von Nernst bis auf die Annahme ungleicher Ionenradien, also schwächerer Wirkung der Elektrostriktion. Das charakteristische Verhalten der verschiedenen Elektrolyte kann nicht nur auf ungleichen Assoziationsgrad zurückgeführt werden.

Es sei hier zum Vergleich noch einmal der nach unserer Methode bei $\gamma = 0{,}1$ gefundene Assoziationsgrad und die aus den Leitfähigkeitsmessungen nach der Arrheniusschen Theorie berechneten Konzentrationen der nichtdissoziierten Moleküle zusammengestellt; wir müssen natürlich erwarten, daß unsere Werte geringer ausfallen. In der ersten Zeile der Tabelle 3 stehen die betreffenden Substanzen, in der zweiten die von uns gefundenen Werte α_D, in der dritten die aus Leitfähigkeitsmessungen nach der Formel $1 - \alpha_L = \Lambda/\Lambda_\infty$ berechneten „klassischen" Assoziationsgrade.

Tabelle 3.

Li Cl	Li Br	Na Cl	Na Br	Na J	K Cl	K Br	K J
0,0325	0,0489	0,0741	0,1020	0,1329	0,0824	0,2176	0,0565
0,166	0,157	0,161	0,137	0,141	0,147	0,138	0,129

Man sieht, mit einer einzigen Ausnahme — KBr — sind unsere Werte wirklich kleiner als die klassischen, und zum Großteil wesentlich kleiner. Daß KBr eine Ausnahme macht, ist wohl nicht tragisch zu nehmen, denn gerade hier, wo die gemessenen Diffusionskoeffizienten $D^*(c)$ und die Größen D_a ziemlich wenig voneinander verschieden sind, spielt eine verhältnismäßig kleine Unterschätzung von D_a natürlich eine große Rolle. Ferner verfälscht auch eine zu kleine Wahl des Ionenradius die Assoziationsgrade in der gleichen Richtung — allerdings nicht stark — und daß der Ionenradius für KBr mit 2,2 Å zu hoch angenommen wurde, ist sicher unwahrscheinlich.

Es wäre weiterhin noch prinzipiell möglich, den Aktivitätskoeffizienten der freien Ionen f' und damit auch den der Lösung f aus den gemessenen Assoziationsgraden zu bestimmen; aus (57) ergibt sich ja

$$f' = \sqrt{\frac{\alpha}{(1-\alpha)^3 K \gamma}} \tag{63}$$

und daher

$$f = f'(1-\alpha). \tag{64}$$

Die Konstante K erhält man aus Beobachtungen am einfachsten, indem man bei genügend kleinen Konzentrationen mißt, wo noch nach Gleichung (56) Proportionalität zwischen α und γ herrscht. Da aber die von uns benutzten experimentellen Werte der Diffusionskoeffizienten bei weitem nicht für die kleinsten Konzentrationen als hinreichend genau angesehen werden können, um mit einiger Sicherheit diese Bestimmung durchführen zu können, muß die Ausrechnung hier unterbleiben.

Prag, Juni 1932.

Über die Verschiebungen der (*PP*)-Kombinationen des Natriumbogenspektrums und deren Deutung.

Von **Hans Bartels** in Danzig.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1932.)

Es werden die (*PP*)-Kombinationen des Natriums von 6. bis zum 18. Glied gemessen und die Frequenzen der gemessenen Linien mit den nach dem Kombinationsprinzip aus der Hauptserie errechneten Frequenzen verglichen. Die so ermittelten Verschiebungen werden als quadratische Starkeffekte des inneren Feldes gedeutet. Es folgt aus dieser Deutung der Verschiebungen, daß die quadratischen Starkeffekte bei den höheren Termen wesentlich langsamer ansteigen, als man nach den für die Starkeffekte der unteren Serienglieder abgeleiteten Formeln erwarten sollte. Mindestens von 10 *P* an steigen die quadratischen Starkeffekte nur noch etwa mit n^3.

§ 1. Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten[1]) (I und II) wurde ein Vakuumbogen untersucht, der das Bogenspektrum des Natriums in außerordentlicher Reinheit und Vollständigkeit emittiert. In II wurde insbesondere gezeigt, daß sich in diesem Spektrum die (*PP*)-Kombinationen bis zum 18. Gliede verfolgen lassen. Die Lage dieser Linien läßt sich nach dem Kombinationsprinzip aus den von Wood und Fortrat[2]) in Absorption gemessenen Linien der Hauptserie leicht berechnen. Messungen zeigten jedoch, daß die (*PP*)-Kombinationen gegen die errechnete Lage verschoben sind. In der vorliegenden Arbeit sollen diese Verschiebungen untersucht und gedeutet werden.

Verschiebungen einzelner Alkalilinien, auch verbotener Kombinationen, sind meines Wissens bisher nur von Eckstein und Freeman untersucht. Eckstein und Freeman[3]) verzichten auf eine Erklärung der Verschiebungen, da sich die von ihnen beobachteten Verschiebungen weder als Starkeffekte noch als Dopplereffekte oder Überlagerung beider deuten lassen. Sie arbeiteten allerdings mit dem Spektrum explodierender Drähte und lassen deshalb ausdrücklich die Möglichkeit zu, daß die schlecht definierten physikalischen Bedingungen in dieser Lichtquelle das Bild verzerren und die Deutung erschweren. In dem Vakuumbogen liegen die Verhältnisse wesent-

[1]) H. Bartels, ZS. f. Phys. **25**, 378, 1924; **73**, 203, 1931. (Im folgenden mit I und II zitiert.)

[2]) R. W. Wood u. R. Fortrat, Astrophys. Journ. **43**, 73, 1916.

[3]) L. Eckstein u. Ira M. Freeman, ZS. f. Phys. **64**, 547, 1930.

lich günstiger. Die gute Definition der physikalischen Bedingungen und die Möglichkeit, die Verschiebungen über 13 Glieder einer Termreihe zu verfolgen, läßt hier eine Untersuchung der Verschiebungen aussichtsreicher erscheinen.

Es scheint jedoch zweckmäßig, die Darstellung des experimentellen Befundes zunächst ganz unabhängig von der Deutung zu entwickeln, um klar zwischen dem gesicherten Ergebnis der Messung und den durch die spezielle Deutung gewonnenen Aussagen zu unterscheiden. Der Behandlung des experimentellen Befundes seien einige kurze Bemerkungen über die Methodik der Messung vorausgeschickt.

§ 2. Methodisches.

Die Konstruktion der Lichtquelle — ein Vakuumbogen, der zwischen einer Eisenanode und metallischem Natrium brennt — ist in II eingehend beschrieben und kann hier übergangen werden. Charakteristisch für den Bogen ist eine grünblau leuchtende außerordentlich intensive Aureole, die den gelben Bogenkern umgibt und nahezu das ganze Vakuumgefäß ausfüllt. In dieser Aureole sind, wie auch diese Untersuchung wieder zeigte, die physikalischen Verhältnisse räumlich und zeitlich sehr viel besser definiert als im eigentlichen Bogenkern. Es wurde deshalb, wie in II, ausschließlich mit dem Spektrum der grünen Aureole gearbeitet, zumal sich im eigentlichen Bogen Verunreinigungen störend bemerkbar machten. Als Spektralapparat diente der schon für die Untersuchung in II benutzte Zeisssche Dreiprismenapparat.

Die Messung der Wellenlängen wurde durch einige gerade für die (PP)-Kombinationen charakteristische Momente merklich erschwert. Es erscheint mir deshalb notwendig, die Handhabung der Wellenlängenmessung durch einige Bemerkungen zu erläutern. Denn die Genauigkeit der Wellenlängenmessung ist maßgebend für die Beurteilung des Resultats.

Die (PP)-Kombinationen treten bekanntlich im Natriumspektrum als schwache Begleiter an der kurzwelligen Seite der (PD)-Dubletts auf. Wie in II gezeigt wird, weicht der Intensitätsverlauf dieser (PP)-Serie von dem Intensitätsabfall der Nebenserien völlig ab: Die untersten Glieder sind außerordentlich schwach, um viele Größenordnungen schwächer als die benachbarten Linien der Nebenserie. Erst im Laufe der Serie verschiebt sich dies Verhältnis merklich zugunsten der (PP)-Kombinationen[1]). Infolge

[1]) Inzwischen hat Sambursky dies Verhalten der (PP)-Serie theoretisch begründen können (ZS. f. Phys. **76**, 132, 1932).

dieses eigentümlichen Intensitätsverlaufes schieden $2\,P - 4\,P$ und $2\,P - 5\,P$ für die Messung aus. Sie waren unter den gegebenen Bedingungen zu schwach. Nach oben hin war die Zahl der beobachtbaren Glieder begrenzt infolge der Störungen durch die Nebenserienlinien. Die Reproduktionen des Spektrums in II[1]) zeigen jedoch, daß unter günstigen Verhältnissen vom 6. bis zum 18. Gliede immer mindestens eine Komponente der Dubletts gemessen werden kann. Vom 6. bis zum 11. Gliede war es sogar stets möglich, beide Komponenten zu messen, in einigen sehr günstig belichteten Platten auch beim 12. Gliede.

Als Plattenmaterial kam nur Ilford-Golden-Isozenith mit geschwärzter Rückseite in Frage, da neben höchster Empfindlichkeit völlige Lichthofreiheit gefordert werden mußte wegen der außerordentlichen Intensität der Nebenserien.

Einige Schwierigkeiten machte die Auswahl passender Normalen. Nur für die drei ersten Dubletts ließen sich Eisennormalen verwenden. Die Linien der höheren Glieder koinzidierten fast ausnahmslos mit Eisenlinien und wurden deshalb zum Teil gegen Argon, zum Teil gegen Linien der zweiten Nebenserie gemessen, die unter den gegebenen Bedingungen noch sehr scharf waren[2]). Um die Konstanz des Spektralapparats während der Aufnahme überprüfen zu können, wurde in üblicher Weise auf jede Platte vor und nach der Aufnahme ein Eisenspektrum aufgenommen, das das Natriumspektrum oben und unten genügend überlappte, außerdem wurde ein Argonspektrum dem Natriumspektrum überlagert, so daß in dem mittleren vom Eisen frei gelassenen Teil gegen Argon und gegen die zweite Nebenserie gemessen werden konnte. Auf diese Weise war es möglich, auf derselben Platte alle meßbaren Linien vom 6. bis zum 18. Gliede gleichzeitig zu erfassen.

Die Platten wurden mit einem von Zeiss gelieferten Abbeschen Komparator vermessen. Störend machte sich das grobe Korn der Platte bemerkbar, da kleine lokalbegrenzte Schwankungen der Korndichte Anlaß zu fehlerhaften Einstellungen geben können. Um solche Fehler gleichzeitig mit den zufälligen Einstellungsfehlern nach Möglichkeit zu eliminieren,

---

[1]) Siehe dort Fig. 4, Fig. 2 und die Photometerkurve Fig. 5.

[2]) Messungen gegen die zweite Nebenserie kamen nur für die höchsten Glieder der ($P\,P$)-Serie in Frage, bei denen die Genauigkeit der Messung ohnehin etwas geringer war. Die Linien der zweiten Nebenserie waren bis zum 18. Glied mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm$ 0,02 Å gegen Eisen gemessen. Die Messungen der zweiten Nebenserie werden später in anderem Zusammenhang veröffentlicht.

wurde jede Linie an einer Reihe verschiedener Stellen gemessen, die gleichmäßig über die Breite des Spektrums verteilt waren [1]).

Die Linien zeigten eine ausgeprägte Asymmetrie. Da bei der Messung auf den Ort maximaler Schwärzung eingestellt werden mußte, schien es nicht ausgeschlossen, daß diese Einstellung bei subjektiver Beobachtung infolge der bei allen Linien gleichen Asymmetrie in systematischer Weise verfälscht wurde. Es wurde deshalb nach Durchführung der okularen Messung mit Hilfe des Abbeschen Komparators ein Photometer improvisiert: Die Wolframspirale einer Scheinwerferlampe wurde durch ein passend angebrachtes Mikroskopobjektiv stark verkleinert auf der Platte abgebildet und die Platte wiederum etwa 30fach vergrößert durch das Objektiv des Komparatormikroskops auf einem Spalt abgebildet, hinter dem eine Eisenselenzelle nach Bergmann [2]) angebracht war. Durch Beobachtung des Photostromes konnte man bei allen Linien, die intensiv genug waren [3]), sehr scharf auf das Maximum der Schwärzung einstellen. Mit dieser Einrichtung wurde eine große Anzahl von Linien noch einmal gemessen. Es zeigte sich jedoch, daß systematische Abweichungen zwischen okularer und photometrischer Messung nicht vorhanden waren.

§ 3. Über die Intensitätsverteilung innerhalb der vollständigen (P P)-Dubletts.

Bei den (PP)-Kombinationen ist sowohl das Ausgangsniveau wie das Endniveau ein zweifacher Term. Wenn also nicht bestimmte Übergänge ausscheiden, wird jede (PP)-Kombination aus vier Feinstrukturkomponenten bestehen. Man müßte also, um die Verschiebung dieses Gebildes zu ermitteln, für jede der einzelnen Feinstrukturkomponenten die gemessene Frequenz mit der nach dem Kombinationsprinzip aus den Woodschen

---

[1]) Systematische Abweichungen, die bei allen Linien längs des Spaltes den gleichen Gang zeigen, wurden bei Aufnahmen in der Aureole nie beobachtet, ein Zeichen für die gute Definition der physikalischen Bedingungen in der Aureole. Bei Aufnahmen in der Nähe des Bogenkerns waren derartige systematische Abweichungen deutlich nachweisbar. Doch waren die Verschiebungen an sich zu klein, um auf diesem Wege ähnlich wie bei der Lo-Surdo-Methode die Verschiebungen der (PP)-Kombinationen sinnfällig zu demonstrieren.

[2]) L. Bergmann, Phys. ZS. **32**, 286, 1931. Für die freundliche Überlassung dieser außerordentlich empfindlichen Zelle bin ich Herrn Bergmann zu großem Dank verpflichtet.

[3]) Die Hoffnung, auf diesem Wege die Genauigkeit der Messung für die höheren diffusen Serienglieder wesentlich zu vergrößern, erfüllte sich leider nicht, da diese Linien als ziemlich breite, schwache Maxima auf einem an sich schon relativ dichtem Grunde auflagerten. Hier erwies sich die okulare Einstellung als empfindlicher.

Messungen errechneten Frequenz vergleichen. Bei Durchführung dieses Gedankens stößt man aber auf eine charakteristische Schwierigkeit.

Da die Aufspaltung des Ausgangsniveaus sehr viel kleiner ist als die Aufspaltung des Grundterms, liegen je zwei der vier Feinstrukturkomponenten sehr dicht beieinander. Sie werden von dem Spektralapparat für $n = 6$ und alle folgenden Glieder nicht mehr getrennt. Man erhält also auf der Platte ein einfaches Dublett und mißt in jeder dieser beiden Linien als Intensitätsmaximum im allgemeinen einen Punkt zwischen den beiden nicht getrennten Feinstrukturkomponenten. Die Lage dieses Punktes relativ zur Lage der Feinstrukturkomponenten ist durchaus abhängig von der Intensitätsverteilung innerhalb der Feinstruktur und bleibt innerhalb der Aufspaltung dieser Feinstrukturdubletts völlig unbestimmt, solange man über die Intensitätsverteilung des vollständigen (PP)-Dubletts keine Annahmen machen kann. Mit der gleichen Unbestimmtheit ist natürlich auch die Ermittlung der Linienverschiebung behaftet. Da die Aufspaltung des Ausgangsterms mit wachsendem n gegen Null konvergiert, während andererseits die Linienverschiebung mit wachsendem n sehr schnell ansteigt, geht diese Unsicherheit nur in die untersten der gemessenen Glieder merklich ein. Um sie zu beseitigen, müssen wir die Intensitätsverteilung in den Feinstrukturkomponenten der (PP)-Dubletts einer eingehenden Betrachtung unterwerfen. Wir können uns dabei auf eine Untersuchung von Samburski[1]) beziehen.

Samburski hat die Intensitätsverteilung der (PP)-Kombinationen eines Dublettsystems unter der Voraussetzung berechnet, daß die Übergänge durch das ungeordnete innere Feld der Lichtquelle erzwungen werden, also gerade unter der Voraussetzung, die auch hier gegeben ist. Er berechnet die Intensitäten nach dem Vorgang von Pauli, indem er in der Kramers-Heisenbergsche Formel für die inkohärente Streustrahlung die Frequenz der einfallenden Strahlen gegen Null konvergieren läßt und außerdem annimmt, daß die Summe in der Formel sich auf den Anteil des zunächst liegenden Terms reduzieren läßt. Anwendung der Rechnung auf das Silberdublett $2P - 3P$ ergibt die in Tabelle 1 zusammengestellten Intensitäten.

Tabelle 1.

	$3\,^2P_{1/2}$	$3\,^2P_{3/2}$
$2\,^2P_{1/2}$	13,7	5,5
$2\,^2P_{3/2}$	1,7	100

[1]) S. Samburski, ZS. f. Phys. **68**, 774, 1931.

Anschaulicher wird das Charakteristische dieser Intensitätsverteilung durch das Schema der Fig. 1 dargestellt. Die stärkeren Komponenten der Feinstrukturdubletts liegen innen. Der Intensitätsunterschied ist bei dem langwelligen Feinstrukturdublett wesentlich größer als beim kurzwelligen. Samburski hat diese Intensitätsverteilung durch Messungen am Silberbogen experimentell bestätigen können.

Berechnet man auf dem gleichen Wege die Intensitätsverteilung des vollständigen (PP)-Dubletts bei Natrium, so ergibt sich ein ganz analoges Schema[1]).

Tabelle 2.

	$m\ ^2P_{1/2}$	$m\ ^2P_{3/2}$
$2\ ^2P_{1/2}$	25	5
$2\ ^2P_{3/2}$	5	100

Auch hier zeigt also die Intensitätsverteilung den in Fig. 1 schematisierten Typus. Bei der langwelligen Komponente ist die innere Feinstrukturkomponente 20mal, bei der kurzwelligen 5mal stärker als die äußere.

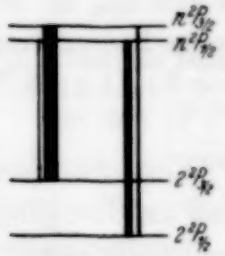


Fig. 1.
Schematische Darstellung der Intensitätsverteilung in den (PP)-Kombinationen

Wenn die Feinstruktur in den beiden gemessenen Komponenten nicht aufgelöst wird, mißt man also nach dieser Theorie als Maximum der langwelligen Komponente mit großer Annäherung die Lage von $2\,P_{3/2} - n\,P_{3/2}$, während das Maximum der kurzwelligen Komponente einer Wellenlänge entsprechen sollte, die zum mindesten ziemlich dicht an $2\,P_{1/2} - n\,P_{1/2}$ herangerückt ist.

In einem Punkt läßt sich das Ergebnis auch an unserem Material unabhängig prüfen. Wir haben nämlich infolge der eigentümlichen Intensitätsverteilung zu erwarten, daß die an den (PP)-Dubletts gemessenen Schwingungsdifferenzen kleiner sind als die Schwingungsdifferenz des Grundterms $2P$ und sich erst im Laufe der Serie dem Grenzwert $\Delta\nu_{2P}$ asymptotisch nähern. An den sieben untersten Gliedern der untersuchten (PP)-Reihe — von $2\,P - 6\,P$ bis $2\,P - 12\,P$ — ließ sich die Schwingungs-

[1]) Die Abweichungen zwischen Silber und Natrium sind darauf zurückzuführen, daß bei Natrium im Gegensatz zu Silber die Dublettaufspaltung benachbarter D- und P-Terme klein ist gegen ihren Abstand. Infolgedessen gehen die Frequenzen nicht in die Rechnung ein. Benutzt wird lediglich die für die normalen Übergänge gültige Summenregel. Aus diesem Grunde ist die Intensitätsverteilung auch unabhängig von der Laufzahl der Dubletts.

differenz messen. Da sich herausstellte, daß die Schwingungsdifferenz im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig war von den Bedingungen, unter denen der Bogen brannte, so wurden für jedes Dublett alle auf den verschiedenen Platten gemessenen Werte gemittelt und diese Mittelwerte als Funktion der Laufzahl n aufgetragen. Fig. 2 zeigt diese Kurve. Wie es die Theorie verlangt, sind die Schwingungsdifferenzen kleiner als $\Delta\nu_{2\,P}$ und nähern sich erst mit wachsendem n asymptotisch diesem Grenzwert. Nur $\Delta\nu_{10\,P}$ fällt völlig aus dem Gang der übrigen Schwingungsdifferenzen heraus. Da für $\Delta\nu_{10\,P}$ auf allen Platten ohne Ausnahme Werte gemessen wurden, die größer waren als $\Delta\nu_{2\,P}$, ist die Abweichung sicher nicht auf einen Meßfehler zurückzuführen. Es ist wohl anzunehmen, daß eine nicht erkannte Verunreinigung, die mit einer der Dublettkomponenten koinzidiert, Ursache der Abweichung ist. Quantitativ entspricht die Kurve in Fig. 2 allerdings nicht ganz der Erwartung. Bei den beiden untersten Gliedern $2\,P - 6\,P$ und $2\,P - 7\,P$ läßt sich die Abweichung der Schwingungsdifferenz mit der aus den Woodschen Messungen zu entnehmenden Aufspaltung der Ausgangsterme vergleichen [1]). Sie beträgt in beiden Fällen etwa ein Drittel der Aufspaltung. Nach der berechneten Intensitätsverteilung wären größere Abweichungen zu erwarten gewesen. Es ist indessen zu beachten, daß bei der Rechnung zwei Momente vernachlässigt sind, die sich zwar quantitativ nicht abschätzen lassen, die aber jedenfalls, wie einfache Überlegungen zeigen, die Lage des Maximums in der kurzwelligen Komponente im Sinne des experimentellen Resultats beeinflussen würden. In der Summe der Kramers-Heisenbergschen Formel wurde nämlich die Wirkung des nächstliegenden S-Terms nicht berücksichtigt und zweitens ist nicht beachtet, daß die Lage des Intensitätsmaximums relativ zu den beiden unaufgelösten Komponenten natürlich merklich durch die Linienform beeinflußt werden kann, die hier eine ausgeprägte Asymmetrie nach kurzen Wellen zeigt. Drittens wird sich aber auch im Laufe der Arbeit zeigen, daß die Woodschen Messungen, auf die wir uns bei dem Vergleich bezogen

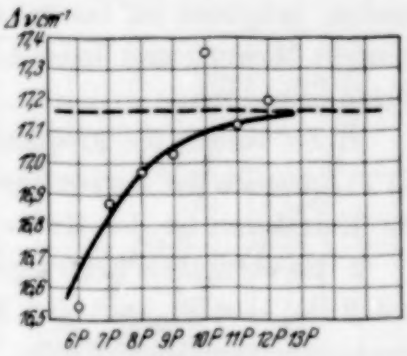


Fig. 2.
Die Schwingungsdifferenzen der ($P\,P$)-Dubletts
(– – – gibt $\Delta\nu_{2\,P} = 17{,}17\,\mathrm{cm}^{-1}$).

[1]) Wood hat auch $1\,S - 8\,P_{1/2}$ gemessen. Die Messung scheint jedoch fehlerhaft zu sein; denn die aus ihr berechnete Aufspaltung des 8 P-Terms fällt völlig aus dem Gang der übrigen Schwingungsdifferenzen heraus.

haben, selbst erhebliche Fehler enthalten. Theorie und Erfahrung sind somit durchaus miteinander in Einklang, wenn wir im Vertrauen auf die Silbermessungen von Sambursky[1]) folgende Annahmen machen:

Das Maximum der langwelligen Komponente gibt die Lage von $2P_{3/2} - n P_{3/2}$, die Verminderung des Dublettabstandes ist darauf zurückzuführen, daß das Maximum der kurzwelligen Komponente sich nicht mit $2 P_{1/2} - n P_{3/2}$ deckt, sondern zwischen den beiden Feinstrukturkomponenten liegt. Um die Frequenz von $2 P_{3/2} - n P_{3/2}$ zu erhalten, ist demnach die an der kurzwelligen Komponente gemessene Frequenz um $\Delta \nu_{2P} - \Delta \nu_{nP}$ zu korrigieren.

Um die Rolle, die diese Annahmen im Rahmen der Untersuchung spielen, prägnant zu fassen, sei zunächst das Programm für die experimentelle Messung und deren Auswertung formuliert. Das kann in folgender Weise geschehen:

1. Es werden die Frequenzen der (PP)-Kombinationen gemessen und die Frequenzen der kurzwelligen Komponente um $\Delta \nu_{2P} - \Delta \nu_{nP}$ korrigiert. Die Korrektion ist der Kurve in Fig. 2 zu entnehmen.

2. Es werden die Schwingungszahlen der Kombinationen $2 P_{3/2} - n P_{3/2}$ und $2 P_{1/2} - n P_{3/2}$ aus den Messungen von Wood mit Hilfe des Kombinationsprinzips berechnet.

3. Es werden die Verschiebungen errechnet als Differenzen der nach 1. gemessenen (und gegebenenfalls korrigierten) und der nach 2. berechneten Schwingungszahlen und dann als Funktion der Gliednummer n aufgetragen.

Die Deutung der Meßergebnisse wird nun außerordentlich erleichtert, wenn wir nachträglich das unter 1., 2. und 3. zusammengefaßte Programm zunächst einfach auffassen als eine Vorschrift, durch die die Verschiebung rein formal nur durch unmittelbar gemessene Größen definiert wird. In diesem Sinne läßt sich diese Vorschrift natürlich auf alle Glieder der (PP)-Serie anwenden, ohne daß irgendwelche Widersprüche entstehen.

Erst wenn diese rein experimentell definierten Verschiebungen ermittelt sind, werden wir die zweite Frage stellen: Inwieweit sind diese experimentell definierten Verschiebungen als Verschiebungen bestimmter Terme zu deuten? In diesem Zusammenhang ist die Bedeutung der oben begründeten Annahme sofort klar, denn durch diese Annahme werden die experimentell definierten Verschiebungen gedeutet als Verschiebungen des $n P_{3/2}$-Terms. Aber im Gegensatz zu der rein experimentellen Definition der Verschiebungen ist diese Deutung selbstverständlich beschränkt auf die Serienglieder, für die

[1]) Bei der alle Feinstrukturkomponenten getrennt waren!

die theoretischen Grundlagen dieser Deutung ihren Sinn behalten. Wir werden später in größerem Zusammenhang erkennen, daß diese Voraussetzung nur für die unteren Serienglieder (und auch hier nur cum grano salis) erfüllt ist, und daß wir für die oberen Serienglieder die theoretische Deutung der experimentell definierten Verschiebung wesentlich modifizieren müssen.

§ 4. Die Verschiebung der (P P)-Kombinationen.

a) Resultate der Messung. Die Verschiebungen werden aus den gemessenen Wellenlängen nach der in § 3 gegebenen Vorschrift errechnet und als Funktion der Laufzahl[1]) n aufgetragen. Fig. 3 zeigt fünf derartige Kurven, die nach Messung an fünf verschiedenen Platten gewonnen wurden. Die beiden oberen Kurven und die drei unteren Kurven wurden je unter gleichen Verhältnissen aufgenommen, die obere bei 35 Amp., die untere bei 19 Amp.

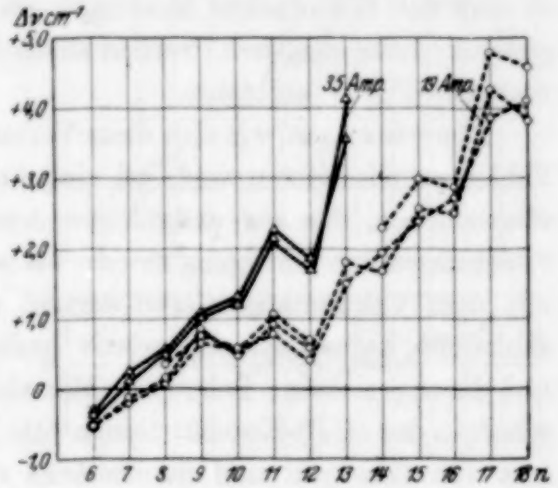


Fig. 3.
Die Verschiebungen als Funktion von n.

Die Kurven zeigen zunächst, daß die Verschiebungen jedenfalls im Mittel mit wachsender Gliednummer größer werden. Sie zeigen ferner, daß die Verschiebungen bei Festhalten der gleichen Bedingungen (Stromstärke, Elektrodenstrom, Kühlung) in engen Grenzen reproduzierbar sind. Bei den unteren und mittleren Gliedern der Reihe beträgt die Streuung nirgends mehr als 0,05 Å, teilweise ist sie sogar bedeutend geringer. Sie ist überdies zum Teil auf das Konto zufälliger Fehler zu setzen, die später noch zu besprechen sind. In den oberen Gliedern ist die Empfindlichkeit gegen geringe, nicht reproduzierbare Schwankungen der physikalischen Bedingungen naturgemäß etwas größer. Im ganzen aber sind diese Schwankungen so gering, daß die Abhängigkeit von der Stromstärke ganz eindeutig zutage tritt: Mit wachsender Stromstärke werden alle (*P P*)-Kombinationen ohne Ausnahme nach Blau verschoben.

---

[1]) Als Laufzahl des Terms ist hier stets — wie es in der Experimentalphysik üblich ist — die der effektiven Quantenzahl nächstliegende ganze Zahl bezeichnet. Der unterste *P*-Term ist also 2 *P*.

Außer diesen Eigenschaften fallen aber einige zunächst befremdende Eigentümlichkeiten auf. $2P - 6P$ liegt auf beiden, $2P - 7P$ jedenfalls bei der unteren Kurve auf der langwelligen Seite der errechneten Lage, trotzdem beide Linien durch Erhöhung der Stromstärke nach Blau verschoben werden. Ferner zeigen die Kurven in ihrem mittleren und oberen Verlauf eine merkwürdige Zickzackstruktur. Daß diese Eigentümlichkeiten reell sind, ist von vornherein nicht anzunehmen, denn man müßte, um sie zu deuten, Annahmen machen, die sehr unwahrscheinlich und theoretisch in keiner Weise zu begründen sind. Zufällige und systematische Fehler der vorliegenden Wellenlängenmessung kommen zur Erklärung ebensowenig in Frage. Es bleiben also zur Deutung lediglich Fehler der Rechengrundlage — also der Woodschen Messung. Da sie bei der gleichen Linie stets in gleicher Weise eingehen, werden sie in den Verschiebungskurven als systematische Fehler auftreten.

Ehe wir zeigen, wie sich diese Vermutung bestätigen läßt, und wie diese Fehler zu eliminieren sind, sei eine kurze Bemerkung über das Material eingeschoben, das zur endgültigen Auswertung und Diskussion der Verschiebungen zur Verfügung stand. Da lange Belichtungszeiten das Arbeiten mit dem Vakuumbogen erschwerten, wurden zunächst zur Orientierung zahlreiche Aufnahmen mit relativ breitem Spalt (0,03 mm) aufgenommen und durchgemessen. Schon dies Material ließ alle charakteristischen Eigenschaften der (PP)-Kombinationen (die Verschiebung und deren Abhängigkeit von Gliedzahl und Stromstärke sowie den Gang der Schwingungsdifferenzen) deutlich erkennen. Doch war — teils infolge der Spaltbreite, teils wegen ungeeigneter Normalen — die Streuung der Messungen zu groß, um Einzelheiten des Kurvenverlaufs sicher festzulegen. Deshalb wurden diese vorläufigen Messungen zur endgültigen Auswertung nicht herangezogen. Zur quantitativen Auswertung wurden bei sorgfältiger Auswahl geeigneter Normalen Aufnahmen mit engem Spalt (0,01 mm) gemacht. Die vorläufigen Aufnahmen hatten gezeigt, daß der Einfluß der Stromstärke sich nur auf einem relativ kleinen Bereich untersuchen ließ. Überschritt man 35 bis 40 Amp., so wurden die oberen Glieder der Reihe so diffus, daß ihre Messung Schwierigkeiten bot. Gewöhnlich fing auch bei so hoher Stromstärke die Eisenanode an zu schmelzen. Unterhalb 19 Amp. aber waren vor allen Dingen die unteren Glieder so schwach, daß ihre Messung nicht mehr möglich war. Es wurde deshalb nach folgendem Schema verfahren: Zunächst wurden zwei Aufnahmen bei 35 Amp., dann drei Aufnahmen bei 19 Amp. gemacht und schließlich zur völligen Sicherung der Stromabhängigkeit noch einmal drei Aufnahmen bei hoher Stromstärke

wiederholt. Die ersten fünf Aufnahmen ergaben die in Fig. 3 reproduzierten Kurven, die letzten drei Kurven deckten sich innerhalb der Fehlergrenzen mit den ersten zwei und sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Aus den Verschiebungen der drei mittleren Kurven einerseits, der beiden ersten und der drei letzten andererseits wurden die Mittel genommen. Diese beiden Kurven (Fig. 4, Kurve *a* und *b*) gaben bis auf eine noch anzubringende Korrektur den Gang der Verschiebungen bei der kleineren und der größeren Stromstärke.

Die zufälligen Fehler, die diesen Mittelwerten zuzuschreiben sind, lassen sich abschätzen aus der Streuung der Werte, die unter gleichen Bedingungen an verschiedenen Platten gewonnen wurden. Da die Streuung der Werte mit ganz wenigen Ausnahmen kleiner ist als 0,05 Å und zum Teil auch noch durch systematische Abweichungen bedingt ist, so wird der Fehler des Mittels 0,03 Å sicher nicht übersteigen[1]). Nur bei den letzten der gemessenen Linien dürfte die Unsicherheit etwas größer sein.

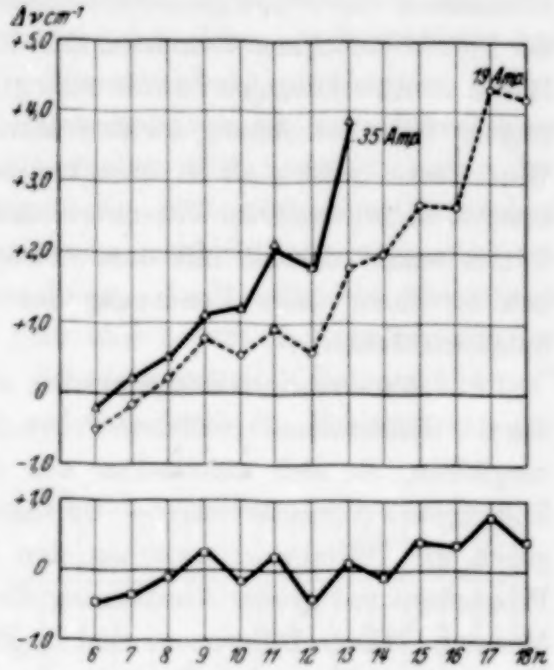


Fig. 4.
Mittelwerte der Verschiebungen (Kurve *a* Δ——Δ——Δ und Kurve *b* ○ - - - ○ - - - ○) und Fehlerkurve der Wood-Fortratschen Messung (Kurve *c* □——□——□).

Systematische Fehler, die den Verschiebungen anhaften können, werden im folgenden noch eingehend behandelt.

b) Die Fehler der Woodschen Messung und ihre Elimination. Wie schon oben bemerkt wurde, liegt es nahe, die Rotverschiebung der ersten Glieder und die eigentümliche Zickzackstruktur der Kurven auf zufällige Fehler der Woodschen Messung zurückzuführen. Fehler dieser Art würden nämlich bewirken, daß wir die Verschiebungen der einzelnen Linien nicht von der Lage der ungestörten Termkombination aus rechnen, sondern von anderen Nullpunkten, die von Linie zu Linie verschieden sind und von der Lage der ungestörten Frequenz um den in Wellenzahlen gemessenen Fehler der Woodschen Linien abweichen.

[1]) 0,03 Å entsprechen in diesem Bereich etwa 0,15 cm^{-1}.

Der direkte Weg zum Nachweis und zur Elimination dieser Fehler — die Neumessung der Natriumhauptserie — war für mich nicht gangbar. Es gibt aber einen anderen Weg, diese Fehler nachzuweisen und wenigstens annähernd zu eliminieren. Wir wollen zunächst vorbehaltlich einer späteren Rechtfertigung voraussetzen, daß die Natriumhauptserie genau der Rydberg-Ritzschen Serienformel gehorcht. Wenn wir dann mit Hilfe der zahlreichen von Wood gemessenen Linien die drei verfügbaren Konstanten der Formel berechnen, so müssen sich die zufälligen Meßfehler der einzelnen Linien als Abweichungen zwischen der gemessenen und errechneten Frequenz zeigen. Eine Berechnung der Serienformel hat schon Wood durchgeführt. Wood setzt jedoch als Rydbergkonstante den Wasserstoffwert ein und benutzt naturgemäß zur Vakuumreduktion ältere Grundlagen. Die Serienformel wurde deshalb mit dem richtigen Wert der Rydbergkonstante[1]) neu berechnet unter Benutzung der von Kayser ausgearbeiteten Reduktionstabellen[2]).

Aus den errechneten Termwerten wurde $2P - nP$ gebildet und diese aus der Serienformel errechnete Frequenz mit den $(2P - nP)$-Frequenzen verglichen, die sich unmittelbar aus der Woodschen Messung ergaben. Falls unsere Voraussetzung — Gültigkeit der Serienformel — richtig ist, geben die Differenzen zwischen den berechneten und den gemessenen Frequenzen mit großer Annäherung die zufälligen Fehler der Woodschen Messung. Diese Differenzen sind in Fig. 4 (Kurve *c*) zusammen mit den Verschiebungskurven als Funktion der Laufzahl n aufgetragen. Man sieht sofort, daß der Gang der „Fehlerkurve" bis in alle Einzelheiten den „Anomalien" der Verschiebungskurve entspricht und daß eine diesen Fehlern entsprechende Korrektur nicht nur die Zacken, sondern auch die Rotverschiebung im Rahmen der Fehlergrenzen zum Verschwinden bringen würde.

Die Übereinstimmung zwischen der „Fehlerkurve" und den „Anomalien" der Verschiebungskurve gibt uns auch die Möglichkeit, nachträglich unsere Voraussetzung — Gültigkeit der Serienformel — zu erhärten. Es bleibt nur folgende Alternative: Entweder ist unsere Voraussetzung richtig, die Natriumhauptserie folgt also innerhalb der Fehlergrenzen der Rydberg-Ritzschen Serienformel, dann gibt die Fehlerkurve wirklich die zufälligen Fehler der Woodschen Messung.

---

[1]) Eingesetzt wurde für R der zum Natriumatom gehörende Wert. Es sei jedoch ausdrücklich hervorgehoben, daß der geringe Unterschied zwischen R_{Na} und R_∞ für die Resultate keine Rolle spielt.

[2]) H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen, Leipzig, Hirzel, 1925.

Oder unsere Voraussetzung ist falsch. Dann sind die in der Fehlerkurve gegebenen Abweichungen reell. Um unsere Voraussetzung zu erhärten, zeigen wir, daß die zweite Alternative auf gänzlich unwahrscheinliche Konsequenzen führt. Erstens würde nämlich die Parallelität zwischen der Verschiebungskurve und der Fehlerkurve zu dem Schluß zwingen, daß die Verschiebungen der P-Terme den gleichen Gang zeigen wie die kleinen Abweichungen von der Serienformel. Nun sind aber die Verschiebungen, wie weiter unten begründet wird, sicher als Starkeffekte des ungeordneten Feldes zu deuten. Ein Zusammenhang zwischen den Starkeffekten und den relativ kleinen Abweichungen von der Serienformel wäre theoretisch nicht verständlich. Zweitens aber müßten wir, um neben der entgegengesetzten Wirkung des Stromes die „Rotverschiebung" verstehen zu können, zur Deutung zwei voneinander unabhängige, entgegengesetzt wirkende Verschiebungsursachen annehmen. Auch dafür fehlt theoretisch jede Begründung. Auf der anderen Seite aber behebt die Annahme von der Gültigkeit der Serienformel alle Schwierigkeiten: „Rotverschiebung" und „Anomalie" verschwinden bis auf den durch die Fehlergrenzen gegebenen Bereich, und es entfällt die Notwendigkeit, Annahmen einzuführen, die sich theoretisch nicht begründen lassen. Wir haben uns also für die Gültigkeit der Rydberg-Ritzschen Formel zu entscheiden und die Verschiebungen gemäß der Fehlerkurve zu korrigieren[1]).

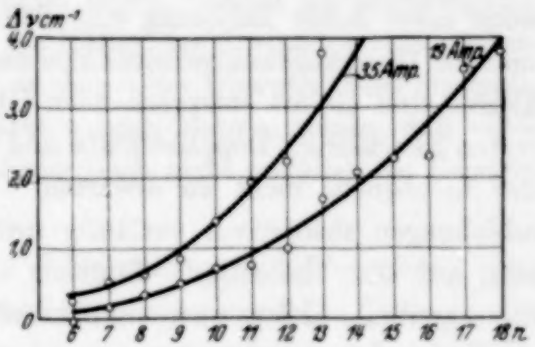


Fig. 5.
Die korrigierten Verschiebungen als Funktion der Termlaufzahl n.

Fig. 5 zeigt eine Zusammenstellung der korrigierten Verschiebungen und zeigt gleichzeitig, daß die Verschiebungen für beide Stromstärken innerhalb der Fehlergrenzen durch Kurven darzustellen sind, die mit der dritten Potenz der Laufzahl steigen. Starke Ab-

[1]) Die Fehlerkurve zeigt zwischen 8 P und 18 P eine unverkennbare „Periodizität". Diese „Periodizität" könnte der Annahme, daß es sich um reelle Abweichungen handelt, ein gewisses Gewicht verleihen. Denn sie erinnert an Anomalien, wie sie Paschen am Neonspektrum beobachtet hat (F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919). Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Periodizität durchaus auf den Bereich zwischen 8 P und 18 P beschränkt ist und sich weder bei den tiefen noch bei den höheren Gliedern fortsetzt. Gegenüber den oben formulierten schwerwiegenden Bedenken ist sie als einziges Argument für die Realität der Abweichungen nicht zu werten.

weichungen zeigen nur das höchste Glied der Messung bei höherer Stromstärke und 16 P bei der niederen Stromstärke[1]). Sie waren beide unsicher und wurden mit geringerem Gewicht berücksichtigt. Im übrigen liegen die Abweichungen innerhalb der Grenzen für die zufälligen Fehler.

§ 5. Die theoretische Deutung der Verschiebungen.

a) Allgemeine Bemerkung. Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, diese Verschiebungen als Starkeffekte des inneren Feldes zu deuten. Zur Begründung dieser Deutung sei zunächst vermerkt, daß weder Dopplereffekte noch Selbstabsorptionen einen merklichen Einfluß auf die ($P P$)-Kombinationen haben können. Selbstabsorption kann zwar bei asymmetrischer Verbreiterung, wie sie hier vorliegt, durchaus eine Verschiebung vortäuschen oder zum mindesten eine vorhandene Verschiebung stark modifizieren. Es kann jedoch mit Sicherheit behauptet werden, daß Selbstabsorptionen unter den gegebenen Verhältnissen bei den ($P P$)-Kombinationen völlig ausgeschlossen sind, weil sich selbst bei der ersten Nebenserie auch unter hoher Belastung eine Selbstabsorption nicht nachweisen ließ und die Übergangswahrscheinlichkeiten der ($P P$)-Kombinationen sehr viel kleiner sind als die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten in der ersten Nebenserie. Dopplereffekte sind schon an sich bei der ganzen Anlage der Lichtquelle nicht zu erwarten. Da andere Ursachen für die Verschiebungen theoretisch vorläufig nicht denkbar sind, so bleibt — will man auf eine theoretische Deutung nicht überhaupt verzichten — nur die Annahme, daß es sich um Starkeffekte des inneren Feldes der Lichtquelle handelt.

Es läßt sich aber auch zeigen, daß diese Annahme größenordnungsmäßig durchaus mit dem im Einklang steht, was wir schon über die Starkeffekte der Natrium-P-Terme wissen. Der Starkeffekt von $1S - 2P$ ist bekanntlich von Ladenburg, die Effekte von $1S - 3P$ und $1S - 4P$ von Grotrian gemessen. Schätzt man unter vorsichtiger Extrapolation der Grotrianschen Resultate die Felder ab, die den an $2P - 6P$ und $2P - 7P$ gemessenen Verschiebungen entsprechen würden, so kommt man

[1]) 13 P war bei 35 Amp. schon ziemlich diffus. Auf zwei Platten wurde auch 14 P und 15 P bei 35 Amp. gemessen. Die Verschiebungen schlossen sich dem Gang der Kurve an, wenn auch unter erheblichen Schwankungen. Die Messungen waren jedoch so unsicher, daß auf ihre Verwertung verzichtet wurde. Bei $2P - 16P$ wird die Messung dadurch erschwert, daß *beide* Komponenten merklich durch Linien der I. Nebenserie gestört sind.

größenordnungsmäßig auf Feldstärken zwischen 1000 und 10000 Volt/cm. Das sind aber Felder, die durchaus im Bereich der Erwartung liegen.

Auch die anderen Beobachtungen fügen sich, soweit sie qualitativer Natur sind, dieser Annahme zwanglos ein: Die Richtung der Verschiebung entspricht der Richtung, die nach den Grotrianschen Messungen und nach der Theorie für die Starkeffekte der höheren P-Terme zu erwarten ist. Die Abhängigkeit von der Stromstärke ist ohne weiteres evident, denn mit der Stromstärke wächst auch die Stromdichte und damit die Ionendichte und das innere Feld. Da wir uns, wie gleich gezeigt wird, selbst bei den größten der beobachteten Verschiebungen noch im Bereich des quadratischen Starkeffektes befinden, so dürfen wir erwarten, daß bei Änderung der Stromdichte alle Verschiebungen um den gleichen Faktor wachsen. Auch das dürfte dadurch belegt sein, daß sich beide Beobachtungsreihen innerhalb der Fehlergrenzen durch das gleiche Potenzgesetz beschreiben lassen[1]). Alle diese Gründe zwingen uns anzunehmen, daß die Verschiebungen durch Starkeffekte des ungeordneten inneren Feldes hervorgerufen sind.

Es ist schon eben hervorgehoben, daß alle Verschiebungen noch im Bereich des quadratischen Starkeffektes liegen. Selbst im ungünstigsten Fall beträgt die Verschiebung nur die Hälfte des Abstandes vom nächstliegenden Term. Die wenigen Fälle, in denen der Übergang vom quadratischen zum linearen Effekt beobachtet werden konnte, zeigen, daß unter diesen Verhältnissen die linearen Glieder noch nicht merklich ins Gewicht fallen[2]).

b) Der Zusammenhang zwischen Feldverteilung und Linienform. Die weitere Untersuchung des in § 4 formulierten experimentellen Tatbestandes hat folgendes Ziel: Auf Grund der in § 5, a) begründeten Annahme soll der Gang der Starkeffekte längs der P-Termreihe ermittelt und das Ergebnis mit der theoretischen Erwartung verglichen werden.

Das innere Feld der Entladung, das den quadratischen Starkeffekt verursacht, ist kein definiertes Feld. Es ist räumlich inhomogen und schwankt zeitlich zwischen sehr kleinen und sehr großen Feldstärken um einen bestimmten wahrscheinlichsten Wert. Durch die Überlagerung

---

[1]) Da alle Verschiebungen bei Erhöhung der Stromstärke um den gleichen Faktor vergrößert werden, darf man auch annehmen, daß die örtlichen und zeitlichen Schwankungen des linearen Feldes den Starkeffekt noch nicht merklich stören. Denn es ist durchaus unwahrscheinlich, daß die Überlagerung von Starkeffekt und Störung zu dieser einfachen Proportionalität führt.

[2]) Siehe z. B. die Beobachtungen von Foster an den Helium-P-Termen (Phys. Rev. **23**, 667, 1924).

aller möglichen Felder wird also die Linie einseitig zu einem Band ausgezogen, das an Stelle der ungestörten Frequenz beginnt, ein Maximum durchläuft und sich dann asymptotisch wieder der Intensität Null nähert. Gemessen wurde die Verschiebung des Maximums gegen die Lage der ungestörten Frequenz. Wollen wir aus dieser Verschiebung Schlüsse auf den Starkeffekt ziehen, so müssen wir zunächst den Zusammenhang ermitteln zwischen der durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Feldes bedingten Linienform und dem Starkeffekt definierter Felder. Wir wollen unsere Betrachtungen nicht auf erzwungene Übergänge beschränken, sondern auch normale Übergänge mit einbeziehen, da gerade die gleichzeitige Behandlung beider Typen einen Gesichtspunkt erkennen läßt, der für den Vergleich erzwungener und normaler Übergänge von wesentlicher Bedeutung ist, bisher aber anscheinend nicht beachtet wurde.

Es sei ν_0 die Lage der ungestörten Frequenz und ν die Frequenz unter dem Einfluß eines wohldefinierten Feldes F. Dann gilt im Bereich des quadratischen Starkeffektes:

$$\nu - \nu_0 = c \cdot F^2. \tag{1}$$

Das ungeordnete Feld der Lichtquelle sei beschrieben durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion. Es sei $W(F)\,dF$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß an einem bestimmten Punkt zu einer bestimmten Zeit das Feld in einem Intervall zwischen F und $F + dF$ liegt. A sei die Übergangswahrscheinlichkeit der Linie und N die Zahl der Atome, die sich im Ausgangszustand befinden, bezogen auf die Volumeneinheit. Dann ist

$$J \cdot d\nu = A \cdot N \cdot W(F) \cdot dF, \tag{2}$$

wenn J die Intensität und $d\nu$ das Frequenzintervall ist, das nach (1) dem Feldintervall dF zugeordnet ist. Da

so wird
$$\left.\begin{aligned} \frac{d\nu}{dF} &= 2cF, \\ J &= \frac{A \cdot N \cdot W(F)}{2cF}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die Formel (3) gibt die Intensitätsverteilung als Funktion des Feldes. Da zwischen Feld und Frequenz die Beziehung (1) besteht, kann die Abhängigkeit der Intensität von der Frequenz leicht ermittelt werden. Es ist jedoch zweckmäßig, diese Substitution einstweilen zu unterlassen.

Wir haben jetzt zu unterscheiden zwischen normalen und erzwungenen Übergängen:

1. Bei normalen Übergängen ist A für nicht zu große Felder unabhängig von der Feldstärke. Hier ist, da es im folgenden auf die Proportionalitätskonstante nicht ankommt,

$$J \sim \frac{W(F)}{F}. \tag{4a}$$

2. Bei den erzwungenen Übergängen ist A proportional zum Quadrat der Feldstärke[1]). Hier ist infolgedessen

$$J \sim F \cdot W(F). \tag{4b}$$

Das Maximum der Intensität entspricht dem Feld F_{m_a} bzw. F_{m_b}, bei dem die Funktion $\frac{W(F)}{F}$ bzw. $F \cdot W(F)$ ein Maximum hat. Die Verschiebung des Maximums ist also gegeben durch

$$\Delta\nu = cF_m^2. \tag{5}$$

Für Linien der gleichen Serie hat F_m unter allen Umständen den gleichen Wert, denn ihnen ist entweder die Funktion (4a) oder die Funktion (4b) zugeordnet. Deshalb ist der Gang der Verschiebungen längs einer Serie identisch mit dem Gang der quadratischen Starkeffekte, wie von vornherein anzunehmen war[2]).

Dagegen zeigen (4a) und (4b) — und das scheint mir von Wichtigkeit zu sein —, daß Verschiebungen normaler und erzwungener Übergänge

---

[1]) Das folgt aus der Kramers-Heisenbergschen Formel, also aus der gleichen Formel, aus der die Intensitätsverteilung der (PP)-Dubletts in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet wurde. Wir dürfen also hier sicher auch von dieser Annahme Gebrauch machen. Im übrigen wurde die quadratische Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten an den (PP)-Übergängen von He durch Dewey experimentell bestätigt (J. Dewey, Phys. Rev. **28**, 1108, 1926).

[2]) Es ist für die Gültigkeit dieses Satzes durchaus nicht notwendig, daß in allen Teilen der Lichtquelle, von denen Licht auf einen Spaltpunkt fällt, N und $W(F)$ gleich sind. Notwendig ist lediglich, daß sich in den einzelnen Zonen der Lichtquelle nicht etwa die Feldverteilung und das *Verhältnis* der Besetzungszahlen N *gleichzeitig* ändert. Ist nämlich diese Bedingung nicht erfüllt, so ist der Gang der Verschiebungen wesentlich mitbedingt durch die Inhomogenität der Lichtquelle. Tatsächlich war aber der Gang der Verschiebungen trotz erheblicher Variation der Stromstärke und trotzdem sich Form und Intensitätsverteilung der Aureole von Aufnahme zu Aufnahme erheblich änderten, ganz ausgezeichnet reproduzierbar, also sicher nicht bedingt durch Inhomogenitäten der Lichtquelle. Es ist somit anzunehmen, daß das Verhältnis der Besetzungszahlen für unsere Terme in den einzelnen Teilen der Aureole im wesentlichen das gleiche ist.

nicht ohne weiteres aufeinander bezogen werden dürfen. Auch dann nicht, wenn es sich um Linien handelt, die vom gleichen Ausgangsterm ausgehen, und wenn, wie es meist der Fall ist, die Verschiebungen des Ausgangsterms allein maßgebend sind für die Verschiebungen der Linie. Denn die Feldstärke F_m hat für normale und erzwungene Übergänge verschiedene Werte. Es ist leicht zu zeigen, daß F_{m_b} stets wesentlich größer ist als F_{m_a}. Die Verschiebungen müßten also entsprechend dem Verhältnis $F_{m_b} : F_{m_a}$ aufeinander bezogen werden.

Ferner zeigen (4a) und (4b), daß man weder bei erzwungenen, noch bei normalen Übergängen aus der Verschiebung des Maximums ohne weiteres auf den wahrscheinlichsten Wert des ungeordneten Feldes schließen darf, indem man die Verschiebung bezieht auf den Starkeffekt der gleichen Linie im wohldefinierten Feld. Denn die Feldstärke F^*, bei der $W(F)$ ein Maximum hat, ist stets verschieden, sowohl von F_{m_a} wie von F_{m_b}, es ist stets $F_{m_a} < F^* < F_{m_b}$.

Es ist bisher vermieden, die Funktion $W(F)$ in irgendeiner Weise zu spezialisieren, um ganz klar zu zeigen, daß die Funktion selbst in die Auswertung der Resultate nicht eingeht. Denn wir werden im folgenden lediglich Gebrauch machen von der Feststellung, daß der Gang der Verschiebungen dem Gang der quadratischen Starkeffekte entspricht. Will man jedoch in der oben behandelten Weise Verschiebungen normaler Übergänge mit erzwungenen vergleichen oder aus den Verschiebungen das Feld ermitteln, so geht natürlich die Feldverteilung merklich ein. Wenn wir annehmen, daß unser Feld nur durch die Ionenkonzentration bedingt ist, so haben wir die von Holtsmark[1]) berechnete Wahrscheinlichkeitsfunktion einzusetzen. Lediglich, um an einem Beispiel zu demonstrieren, wie stark die Verschiebungen normaler und erzwungener Übergänge unter sonst gleichen Bedingungen (gleiches Feld, gleicher Ausgangsterm) differieren können, sei $W(F)$, $\frac{W(F)}{F}$ und $F \cdot W(F)$ nach Holtsmark berechnet und als Funktion von F^2 (also ν-Skale!) aufgetragen. Das Ergebnis zeigt Fig. 6. Die Verschiebungen der erzwungenen Übergänge sind etwa doppelt so groß wie die der normalen. Andererseits hätten wir, wie $W(F)$ zeigt, bei Ermittlung des wahrscheinlichsten Feldes mit Hilfe des definierten Starkeffektes nur $^3/_4$ der an einer verbotenen, aber $1^1/_2$ der an einer normalen Linie gemessenen Verschiebung zugrunde zu legen.

Da die Verteilungsfunktion asymmetrisch ist und Richtung der Verschiebung und Richtung des Starkeffektes miteinander übereinstimmen

[1]) J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 507, 1919.

müssen, so haben wir auf Grund unserer Deutung bei den PP-Linien außer der Verschiebung eine asymmetrische Verbreiterung nach kleinen Wellenlängen zu erwarten. Daß diese Asymmetrie tatsächlich vorhanden ist, zeigt in Fig. 7 die an $2P_{3/2} - 8P_{3/2}$ aufgenommene Schwärzungskurve.

An dieser Stelle sind auch die systematischen Fehler zu diskutieren, die durch die Asymmetrie der Linien entstehen können. Die auf der Platte gemessene Intensitätsverteilung eine. Linie entspricht nur dann der wahren Intensitätsverteilung, wenn die Spaltbreite klein ist gegen die Breite der Linie. Ist diese Bedingung nicht gegeben, so wird die Intensitätsverteilung verzerrt. Bei symmetrischen Linien bleibt trotz der Verzerrung die Lage des Maximums erhalten, bei asymmetrischen Linien dagegen

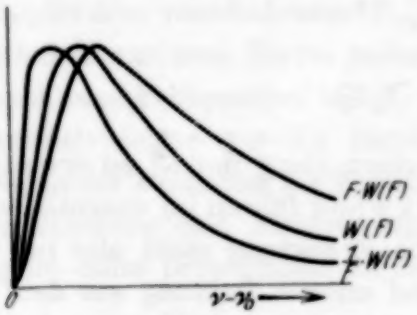


Fig. 6.
$F\,W(F)$, $W(F)$ und $\frac{1}{F}\,W(F)$ als Funktion von ν.

Fig. 7.
Schwärzungskurve von $2P_{3/2} - 8P_{3/2}$.

wird auch die Lage des Maximums verschoben, und zwar in die Richtung, nach der die Linie asymmetrisch verbreitert ist. Der Fehler, der dadurch entsteht, wird also, soweit er merklich ist, eine zu große Verschiebung vortäuschen. Legt man der Fehlerabschätzung die auf Grund der Holtsmarkschen Funktion berechnete Intensitätsverteilung zugrunde, so zeigt sich, daß der Fehler für die unteren Glieder erheblich wird, für $n = 9$ ist er aber schon kaum größer als der zufällige Meßfehler, für $n = 10$ und alle höheren Glieder kann er mit Sicherheit vernachlässigt werden. Dabei ist aber in Rechnung zu setzen, daß die der Berechnung zugrunde liegende Linienform nicht sehr sicher ist. Denn die teils normale, teils durch das elektrische Feld bedingte Feinstruktur verwischt die Asymmetrie zum Teil. Die Korrektur wird also wohl zu groß werden. Wir werden die durch diesen Asymmetriefehler mögliche Unsicherheit bei der endgültigen Diskussion berücksichtigen, um zu zeigen, daß die aus dem vorliegenden

Material gezogenen Schlüsse durch diese Unsicherheit in keiner Weise berührt werden.

c) Der Vergleich mit der theoretischen Erwartung. Der quadratische Starkeffekt wasserstoffunähnlicher Terme, insbesondere der Gang des Starkeffektes längs einer Termreihe, ist mehrfach theoretisch behandelt, zuerst von Becker[1]) im Rahmen der Bohrschen Theorie, später wellenmechanisch von Unsöld[2]) und in allerjüngster Zeit von Kirkwood[3]), bei letzterem unter besonderer Berücksichtigung der Natrium- und Kalium-P-Terme. Da unsere Deutung der (PP)-Verschiebungen zu einer Aussage über den Gang des Starkeffektes längs der P-Termreihe führt, so interessiert hier für den Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis in erster Linie die Abhängigkeit des Starkeffektes von der Hauptquantenzahl, insbesondere für die höheren Serienglieder. Nach Becker ist der Starkeffekt der höheren Serienglieder proportional zu n^6/δ, wo δ der sogenannte Termdefekt ist. In allererster Näherung ist

$$\delta \sim \frac{1}{n},$$

so daß wir für die höheren Terme einen Gang mit n^7 zu erwarten haben. Die Formeln von Unsöld und Kirkwood führen im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis. Die theoretische Erwartung steht also im Gegensatz zu den Schlüssen, die wir auf Grund unserer Deutung aus dem Gang der Linienverschiebungen gezogen haben. Denn nach dem Ergebnis der experimentellen Messung wäre wenigstens für die höheren P-Terme ein Gang mit n^3 zu erwarten. Die Diskrepanz liegt weit außerhalb der Fehlergrenzen.

Zur Wertung dieses Widerstandes ist zunächst folgendes zu bemerken: Der alten Beckerschen Formel liegen Modellvorstellungen zugrunde, deren Berechtigung jetzt fraglich erscheint. Die Unsöldsche und Kirkwoodsche Formel sind Abschätzungen, von denen zum mindesten nicht feststeht, ob sie ohne weiteres auf höhere Terme angewandt werden dürfen. Die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie wäre also möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die betreffenden Formeln im Bereich höherer Terme ihren Sinn verlieren. Es könnte jedoch diese Diskrepanz auch einen anderen Grund haben. Wir haben bisher bei der Deutung der Verschiebungen stets an der Fiktion festgehalten, daß der Ausgangsdubletterm als Ganzes verschoben wird, ohne Änderung der

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **9**, 332, 1922.
[2]) A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.
[3]) J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 521, 1932.

Schwingungsdifferenz und ohne daß eine Aufspaltung stattfindet. Die Untersuchungen von Thomas[1]), Unsöld, Wolf[2]) und Kirkwood zeigen jedoch, daß die Verhältnisse wesentlich komplizierter liegen. Wir haben also zu zeigen, daß die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment nicht etwa durch unsere vereinfachenden Betrachtungen hereingetragen wurde, sondern auch dann bestehen bleibt, wenn wir diese Verhältnisse bei der Deutung der in § 3 experimentell definierten Verschiebungen berücksichtigen.

Nach Wolf ist qualitativ folgendes festzustellen: Der $^2P_{3/2}$-Term wird durch das Feld in zwei Komponenten aufgespalten, der $^2P_{1/2}$-Term dagegen unzerlegt verschoben. Der Betrag der Verschiebung ist bei der oberen Komponente von $^2P_{3/2}$ größer, bei der unteren kleiner als bei $^2P_{1/2}$. Beim Übergang vom schwachen zum starken Feld nähert sich die untere Komponente des $^2P_{3/2}$-Terms asymptotisch bis auf $^2/_3$ des ungestörten Termabstandes dem verschobenen $^2P_{1/2}$-Term, so daß wir bei hohen Feldern im wesentlichen nur zwei Terme haben, deren Verschiebung und Abstand proportional zum Feldquadrat steigt.

Quantitativ folgen wir der Darstellung von Kirkwood. Vernachlässigen wir in der Rechnung die Feinstruktur, so bekommen wir im wesentlichen Verschiebung und Aufspaltung im Falle hoher Felder. Die Verschiebung ist dann proportional zu einer Funktion $B(nm)F^2$, wobei

$$B(n,m) = \frac{n^2}{3}\left(n+\frac{1}{2}\right)(n+1)\left\{\frac{1^2_1 - m^2}{\Delta E_{l-1}} + \frac{4-m^2}{5\,\Delta E_{l+1}}\right\}. \tag{6}$$

Dabei ist n die Hauptquantenzahl und m die magnetische Quantenzahl (die Azimutalquantenzahl ist gleich 1 gesetzt). ΔE_{l-1} und ΔE_{l+1} sind die Energiedifferenzen zwischen dem betrachteten P-Term und dem nächstliegenden S- bzw. D-Term. Da m die Werte $+1$, 0, -1 annehmen kann, spaltet B in zwei Werte auf:

$$\left.\begin{aligned} B(n0) &= \frac{n^2}{3}\left(n+\frac{1}{2}\right)(n+1)\left\{\frac{1}{\Delta E_{l-1}} + \frac{4}{5\,\Delta E_{l+1}}\right\}, \\ B(n1) &= \frac{n^2}{3}\left(n+\frac{1}{2}\right)(n+1)\frac{3}{5\,\Delta E_{l+1}}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Für die höheren P-Terme des Natriums verhält sich $B(n0)$ zu $B(n1)$ etwa wie 2 : 1. Für kleinere Felder — also bei Berücksichtigung der Auf-

[1]) W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 595, 1925.
[2]) A. Wolf, ebenda **61**, 619, 1930.

spaltung — lassen sich die Proportionalitätsfaktoren, wie Kirkwood unter Bezugnahme auf Wolf zeigt, in folgender Weise darstellen:

$$\left.\begin{aligned} B_{^3/_2} &= \begin{cases} {}^2/_3\, B\,(n\,0) + {}^1/_3\, B\,(n\,1), \\ B\,(n\,1), \end{cases} \\ B_{^1/_2} &= {}^2/_3\, B\,(n\,1) + {}^1/_3\, B\,(n\,0). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Der Fall des kleinen bzw. großen Feldes im Sinne der Theorie ist gegeben, wenn die Terme klein bzw. groß gegen ein Drittel der ungestörten Termaufspaltung sind.

Um unter dem Gesichtspunkt dieser Theorie die Deutung der experimentell definierten Verschiebungen zu gewinnen, müssen wir zunächst den Inhalt des § 3 vom Standpunkt dieser Theorie aus erläutern und ergänzen. Wir gingen oben davon aus, daß die theoretische Deutung der Verschiebung infolge der nicht aufgelösten Dublizität des Ausgangsterms mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, die sich nur durch die Berechnung der Intensitätsverteilung am (PP)-Dublett beheben ließ. Bei der Behandlung dieses Problems wurde die Aufspaltung des P-Terms nicht berücksichtigt und wurde ferner vorausgesetzt, daß beide Terme des Dublettausgangsterms in gleicher Weise verschoben werden. Auf Grund dieser Annahme konnte gezeigt werden, daß die experimentell definierte Verschiebung als Verschiebung des ${}^2P_{^3/_2}$-Terms zu deuten ist. Berechtigung hat diese Betrachtung nach der Theorie von Wolf nur im Bereich kleiner Felder, so lange also die Verschiebung klein ist gegen die Dublettaufspaltung des Ausgangsterms. Berücksichtigen wir jedoch die elektrische Aufspaltung des ${}^2P_{^3/_2}$-Terms, so wird auch im Bereich kleiner Felder eine neue Unsicherheit in die Deutung der experimentell definierten Verschiebung hereingetragen. Wir können vom Gesichtspunkt dieser Theorie aus nicht mehr wie im § 3 sagen, daß jedenfalls in diesen untersten Gliedern die Verschiebung des ${}^2P_{^3/_2}$-Terms gemessen wird. Wir können nur noch behaupten, daß die gemessene Verschiebung zwischen der Verschiebung der beiden Komponenten liegen muß, in die ${}^2P_{^3/_2}$ aufspaltet. Diese Unsicherheit wird nun in den höheren Gliedern, für die die Dublizität des Terms gar keine Rolle mehr spielt, immer stärker: Erstens nämlich entfernen sich die beiden Terme, in die $P_{^3/_2}$ aufspaltet, mit wachsendem n immer weiter voneinander, ohne daß die entsprechenden Komponenten zu trennen wären, da ja die Verbreiterung der Einzellinien mit der Verschiebung Schritt hält, und zweitens fehlen hier Anhaltspunkte, inwieweit der verschobene $P_{^1/_2}$-Term die Intensitätsverteilung der nicht

aufgelösten Linie bestimmt. Man könnte vielleicht, wie oben, diese Unsicherheit der Deutung dadurch einschränken, daß man die Intensitätsverteilung unter Berücksichtigung der elektrischen Aufspaltung berechnet. Da es uns aber zunächst lediglich darauf ankommt zu zeigen, daß die Deutung der Messungen und die Formel für den Starkeffekt quantitativ nicht miteinander in Einklang zu bringen sind, so nehmen wir diese Unsicherheit einfach in Kauf und zeigen, daß selbst unter Berücksichtigung dieser Unsicherheit die Diskrepanz, die schon der Vergleich mit der Beckerschen Theorie zeigte, bestehen bleibt, wenn auch in etwas gemilderter Form.

Für alle höheren Glieder (großes Feld) liegt die Verschiebung bei Berücksichtigung der oben aufgezeichneten Unsicherheit nach (7) zwischen $B(n0)\,F^2$ und $B(n1)\,F^2$, für die unteren Glieder nach (8) zwischen $[^2/_3\,B(n0)$

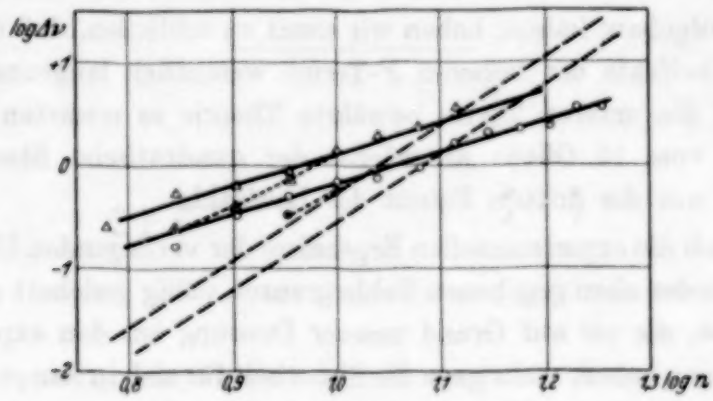


Fig. 8.
Der Gang der errechneten Starkeffekte (— —) und der gemessenen Verschiebungen (Δ—Δ und ○—○). (Δ - - Δ und ⊙ - - ⊙ verzeichnen die um den Asymmetriefehler korrigierten Verschiebungen.)

$+ {}^1/_3\,B(n1)]\,F^2$ und $B(n1)\,F^2$ und damit ebenfalls sicher zwischen $B(n0)\,F^2$ und $B(n1)\,F^2$, weil $B(n0) > B(n1)$. Es müssen somit alle Verschiebungen, die bei gleichem Feld (oder hier bei gleicher mittlerer Feldstärke) gemessen werden, zwischen $B(n0)\,F^2$ und $B(n1)\,F^2$ liegen. Nun sind zwar die den Linienmaxima zugeordneten Feldstärken unbekannt. Man hat aber jedenfalls zu fordern, daß sich ein Proportionalitätsfaktor F^2 so wählen läßt, daß die Verschiebungskurven ganz in den Bereich zwischen $B(n0)\,F^2$ und $B(n1)\,F^2$ hereinfallen. Da Messungen der ersten und zweiten Nebenserie bis zum 18. Gliede vorlagen, ließen sich $B(n0)$ und $B(n1)$ für den ganzen Verlauf der Serie unmittelbar aus den Wellenlängen berechnen. Die errechneten Kurven und die Verschiebungskurven wurden im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Das Resultat gibt Fig. 8. Die

Punkte geben die bei den verschiedenen Stromstärken gemessenen Verschiebungen. Die durchgezogenen Geraden entsprechen den n^3-Kurven in Fig. 5, die grobgestrichelten Geraden geben den Verlauf von $B(n\,0)$ und $B(n\,1)$ [1]), die beide mit einem gleichen für die Darstellung passenden Faktor multipliziert sind. Die feingestrichelten Linien geben endlich die Verschiebung, wenn die Asymmetriekorrekturen angebracht werden. Im Qualitativen ist das Ergebnis völlig eindeutig:

Selbst dann, wenn man im Rahmen der Unsicherheit stets die günstigsten Annahmen macht, ist der Gang der gemessenen Verschiebungen ungleich langsamer als der Gang der errechneten Starkeffekte. Nur bei dem alleruntersten der gemessenen Glieder liegt eine Annäherung an den errechneten Gang im Bereich der Möglichkeiten, die die Unsicherheit der Messung hier zuläßt. Auf Grund der Annahmen, auf denen wir unsere Deutung aufgebaut haben, haben wir somit zu schließen, daß die quadratischen Starkeffekte der höheren P-Terme wesentlich langsamer ansteigen als die für die unteren Terme bewährte Theorie es erwarten läßt. Zum mindesten vom 10. Gliede an wächst der quadratische Starkeffekt nur noch etwa mit der dritten Potenz der Laufzahl.

Obgleich die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung im Rahmen der oben gegebenen Fehlergrenzen völlig gesichert sind, können die Schlüsse, die wir auf Grund unserer Deutung aus den experimentellen Daten gezogen haben, nicht ganz die Sicherheit für sich in Anspruch nehmen, wie sie etwa die direkte Messung der Starkeffekte bieten würde. Es spricht aber fraglos für unsere Deutung, daß sich schon in den unteren Gliedern, für die Beobachtungen im definierten Feld vorliegen, Abweichungen von der theoretischen Rechnung zeigen, die den hier beobachteten Abweichungen dem Sinne nach entsprechen. Am deutlichsten sieht man diese Abweichungen bei Kalium, wobei wir uns auf die Tabelle in der Kirkwoodschen Arbeit beziehen. Bei Kalium sind die Starkeffekte von $4\,P$, $5\,P$ und $6\,P$ beobachtet. Kirkwoods Berechnung zeigt, daß auch hier der Unterschied zwischen dem berechneten und gemessenen Effekt mit wachsender Gliednummer steigt. Die drei gemessenen Natriumterme $3\,P$, $4\,P$ und $5\,P$ geben kein so klares Bild, vermutlich weil hier das Vorzeichen der Verschiebung wechselt. Immerhin zeigt sich der Unterschied im errechneten und gemessenen Gang daran, daß der Starkeffekt für $3\,P$

[1]) In die Kirkwoodschen Formeln wurde natürlich für n die richtige Hauptquantenzahl eingesetzt, die um 1 größer ist als die hier verwandte Laufzahl der P-Terme.

sehr gut stimmt, während er für $4\,P$ und $5\,P$ merklich zu groß errechnet wird[1]).

Der Notgemeinschaft und der Helmholtzgesellschaft habe ich für weitgehende Unterstützung der Arbeit zu danken.

Danzig, Technische Hochschule, September 1932.

[1]) Es sei ausdrücklich vermerkt, daß das Wesentliche in diesem Zusammenhang der Gang des Unterschiedes ist. Daß die errechneten Werte an sich zu groß werden, ist nicht merkwürdig, denn die Kirkwoodsche Rechnung gibt nur eine obere Grenze für den Starkeffekt.

Über die Magnetisierung von paramagnetischen Kristallen in Wechselfeldern.

Von **I. Waller** in Upsala.

(Eingegangen am 2. Juni 1932.)

Es werden zwei Fälle betrachtet: 1. Äußeres Magnetfeld so schwach, daß die magnetische Orientierungsenergie V_0 eines Atoms im äußeren Felde klein ist gegen die magnetische Wechselwirkungsenergie U_0 benachbarter magnetischer Atome, d. h. $V_0 \ll U_0$. 2. Äußeres Magnetfeld so stark, daß $V_0 \gg U_0$. Die Untersuchung erfordert im Falle 1 verallgemeinerte Betrachtungen über das Zustandekommen des statistischen Gleichgewichts. Für die kritische Frequenz von Wechselfeldern, in denen noch „Mitfolgung" der Magnetisierung geschieht, ergibt sich dann größenordnungsgemäß $U_0/\hbar$ ($2\pi\hbar$ = Planck'sche Konstante). Die entsprechende Berechnung für starke Felder ergibt kompliziertere Formeln.

§ 1. Allgemeines über die Problemstellung. Wir beschränken die folgenden Betrachtungen auf paramagnetische Kristalle, wo zwischen den magnetischen Momenten der einzelnen Atome keine anderen für deren Einrichtung im äußeren Feld wesentliche Wechselwirkungen bestehen als die rein magnetische Wechselwirkung, die aus dem wohlbekannten Ausdruck für die Wechselwirkung zweier magnetischer Dipole zu entnehmen ist. Diese Voraussetzung dürfte insbesondere für gewisse Kristalle der seltenen Erden erfüllt sein.

Um die wesentlichen prinzipiellen Fragen bei unserem Problem zu erläutern, betrachten wir ein vereinfachtes Modell des paramagnetischen Kristalls. Jedes Atom soll nur ein Elektron enthalten, dessen Lage mit dem entsprechenden Atomkern übereinstimmt. Das dem „Spin" entsprechende magnetische Moment des Elektrons k ($k = 1, 2, \ldots, N$, N = Gesamtzahl der Atome im Kristall) ist $\mu\underline{\sigma}_k$, wo μ das Bohrsche Magneton und $\underline{\sigma}_k$ der Paulische Spinvektor ist. Die magnetische Wechselwirkungsenergie ist

$$U = \tfrac{1}{2}\sum_{\substack{kl \\ k \neq l}} U_{kl}, \quad U_{kl} = \mu^2\left[\frac{\underline{\sigma}_k\underline{\sigma}_l}{r_{kl}^3} - 3\frac{(\underline{\sigma}_k\underline{r}_{kl})(\underline{\sigma}_l\underline{r}_{kl})}{r_{kl}^5}\right]. \tag{1}$$

$\underline{r}_{kl}$ ist der Vektor von k bis l. Wird der Abstand benachbarter Kerne gleich 10^{-8} cm gesetzt, so gilt für die Größe der Wechselwirkung benachbarter Atome, da $\mu = 0{,}92 \cdot 10^{-20}$,

$$U_0 \sim 10^{-16} \tag{1'}$$

Die Anwesenheit eines äußeren homogenen Magnetfeldes von der Stärke H, das längs der Z-Achse gerichtet ist, gibt die Zusatzenergie

$$V = -Hv, \quad v = \mu\sum_k \sigma_{kz}. \tag{2}$$

Die möglichen Werte von σ_{kz} sind $m_k = \pm 1$. Die Orientierungsenergie eines Elektrons im Felde ist von der Größe

$$V_0 = \mu H \sim H \cdot 10^{-20}\,\text{Erg}. \tag{2'}$$

Bei Vernachlässigung der Wechselwirkung der magnetischen Momente ist bekanntlich das dem statistischen Gleichgewicht im Feld entsprechende magnetische Gesamtmoment des Kristalls

$$M_0 = N\mu \operatorname{tg}\operatorname{hyp}\frac{\mu H}{kT}, \quad \text{bzw. für } \frac{\mu H}{kT} \ll 1 : M_0 = N\frac{\mu^2 H}{kT}. \tag{3}$$

Der Einfluß der magnetischen Wechselwirkung kommt erst bei sehr starker Magnetisierung (niedrige Temperatur und starke Felder) zum Vorschein; durch Berücksichtigung des inneren Feldes nach Lorentz konnte Kramers[1]) zeigen, daß diese Wechselwirkung zur Deutung der experimentellen Ergebnisse von Becquerel und de Haas in Betracht kommt.

Für die Frage, die uns hier interessiert, nämlich die der Herstellung des statistischen Gleichgewichtes, ist diese Wechselwirkung wesentlich von Bedeutung.

Wir betrachten im folgenden zwei Extremfälle, diejenigen der schwachen und der starken Felder, die durch die Bedingungen

$$U_0 \gg V_0, \quad \text{d. h. } H \ll 10^4 \text{ Gauß} \tag{4a}$$

bzw.

$$U_0 \ll V_0, \quad \text{d. h. } H \gg 10^4 \text{ Gauß} \tag{4b}$$

charakterisiert werden.

Das Problem des Zustandekommens des statistischen Gleichgewichtes bei allgemeinen Systemen und die damit direkt zusammenhängende Frage der Gültigkeit des H-Theorems ist quantenmechanisch von Pauli[2]), v. Neumann[3]) und Klein[4]) betrachtet worden. Für unsere Fragestellung kommt eigentlich nur die Arbeit von Pauli in Betracht. Doch ist sein Schema für unsere Zwecke zu eng. Für den Fall der schwachen Felder, der zunächst von Interesse ist, versuchen wir im folgenden einen anderen Weg, der freilich dem vorliegenden speziellen System angepaßt ist, aber vielleicht auch für allgemeinere Fälle benutzt werden kann. Besonders ist hervorzuheben, daß demgemäß für die Mitfolgung der Magnetisierung in schwachen Feldern die thermische Bewegung der Atome unwesentlich ist; die Höchstfrequenz

[1]) H. A. Kramers, Proc. Amsterdam **33**, 959, 1930, Nr. 9.
[2]) W. Pauli, Festschrift zum 60. Geburtstage Arnold Sommerfelds, S. 30.
[3]) J. v. Neumann, ZS. f. Phys. **57**, 30, 1929.
[4]) O. Klein, ebenda **72**, 767, 1931.

der Wechselfelder, in denen Magnetisierung noch stattfindet, wird größenordnungsgemäß durch $U_0/\mathfrak{h}$ gegeben, d. h. für unser Modell etwa $10^{11}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

Im Falle der starken Felder ist die Wirkung der Nachbarmagnete auf einen Atommagneten klein im Vergleich zur Wirkung des äußeren Feldes. Der Energiebetrag, der bei der Umklappung eines Atommagnets frei wird, muß deshalb anderswo aufgenommen werden, und es dürfte am wahrscheinlichsten sein, daß er auf die elastischen (Wärmeschwingungen) des Kristalls direkt übergehen muß. In diesem Falle läßt sich die Paulische Methode verwenden.

§ 2. Magnetisierung in schwachen variablen Feldern. In diesem Falle ist die Energie V_0 im äußeren Feld klein gegen die magnetische Wechselwirkungsenergie U_0.

Die Matrixelemente von U bezogen auf ein Koordinatensystem im Systemraum, wo jedes $\sigma_{kz}\,(k = 1, 2, \ldots, N)$ Diagonalmatrix ist, sind

$$U_{m\,m'} = U_{m_1 m_1' \ldots m_N m_N'} = \tfrac{1}{2}\sum_{k \neq l}(U_{kl})_{m_k m_k' m_l m_l'} \prod_{\nu \neq k,l} \delta_{m_\nu m_\nu'}, \qquad (5)$$

wobei für jedes k $m_k = \pm 1$ ist. Die Eigenwerte von U seien E_n. Ihre Anzahl ist 2^N. n numeriert die „Hauptachsen" von U. Eine wesentliche Schwierigkeit beim vorliegenden Problem ist, daß diese Eigenwerte und die entsprechenden Transformationsfunktionen (n/m) unbekannt sind. Ihre Ausrechnung im allgemeinen Falle scheint mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden zu sein.

Die Matrix V ist relativ „m" diagonal

$$V_{m\,m'} = -H\,v_m\,\delta_{m\,m'}, \quad v_m = \mu\sum_k m_k \qquad (6)$$

Die „Dichtematrix" für eine statistische Gesamtheit von Systemen der betrachteten Art sei ϱ. Für eine kanonische Gesamtheit (statistisches Gleichgewicht) ist

$$\varrho = \alpha\, e^{-\frac{U+V}{kT}}, \quad \alpha = \left[Sp\, e^{-\frac{U+V}{kT}}\right]^{-1}. \qquad (7)$$

Die Matrixelemente von ϱ im Hauptachsensystem von U sind

$$\varrho_{nn'} = \alpha\left(e^{-\frac{U+V}{kT}}\right)_{nn'} = \alpha\left\{\delta_{nn'} + \sum_{j=1}^{\infty}\frac{(-1)^j}{j!\,(kT)^j}\,[(U+V)^j]_{nn'}\right\}.$$

Wir setzen nun zusätzlich voraus, daß das Magnetfeld so schwach ist, daß wir quadratische und höhere Glieder in H vernachlässigen können. Dazu ist jedenfalls erforderlich, daß

$$\mu H \ll kT. \qquad (8)$$

Dann folgt

$$[(U+V)^j]_{nn'} = E_n^j\,\delta_{nn'} + (E_n^{j-1} + E_n^{j-2}E_{n'} + \cdots + E_{n'}^{j-1})\,V_{nn'},$$

d. h. für $E_n \neq E_{n'}$

$$[(U+V)^j]_{nn'} = E_n^j \delta_{nn'} + \frac{E_n^j - E_{n'}^j}{E_n - E_{n'}} V_{nn'}.$$

Wir haben jetzt einen Umstand zu berücksichtigen, der für die folgenden Betrachtungen wichtig ist. Wir setzen voraus, daß der spezielle Eigenwert E_n einfach ist. Dann wird behauptet, daß das Diagonalelement V_{nn} von V im Koordinatensystem n verschwindet[1]). Dies ist zu erwarten, weil U unverändert bleibt. wenn sämtliche Spins in die entgegengesetzten Richtungen umklappen; für jeden stationären Zustand n, $H = 0$ entsprechend, sollte deshalb die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Wertes von $\sum_k \sigma_{kz}$ dieselbe sein wie die des entgegengesetzten Wertes; und der Mittelwert V_{nn} von $-\mu H \sum_k \sigma_{kz}$ sollte verschwinden. Ein ausführlicher Beweis kann folgendermaßen durchgeführt werden. Führt man die speziellen Werte der Paulischen Matrizen

$$\sigma_{kx} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{ky} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{kz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{9}$$

ein, so sieht man, daß für alle drei Formeln vom Typus

$$(\sigma_{k\alpha})_{-m_k - m_k'} = i^{m_k + m_k'} (\sigma_{k\alpha})_{m_k' m_k} \quad (\alpha = x, y, z)$$

gelten, so daß nach (5), da $m_k + m_l = 0$ oder ± 2 ist,

$$U_{-m, -m'} = i^{\Sigma m - \Sigma m'} U_{m' m} \quad (\Sigma m = \sum_k m_k).$$

Die Transformationsfunktion (m/n) erfüllt die Gleichung

$$\sum_{m'} U_{mm'} (m'/n) = (m/n) E_n.$$

Wird m gegen $-m$, m' gegen $-m'$ vertauscht, so folgt durch Übergang zur konjugiert komplexen Gleichung, da $U_{mm'} = U_{m'm}^*$:

$$\sum_{m'} U_{mm'} (+i)^{\Sigma m'} (-m'/n)^* = (+i)^{\Sigma m} (-m/n)^* E_n.$$

Wenn E_n einfach, ist also

$$(m/n) = C (+i)^{\Sigma m} (-m/n)^*, \quad |C|^2 = 1.$$

Folglich

$$V_{nn} = -H v_{nn} = -\mu H \sum_m |(m/n)|^2 v_m = -\mu H \sum_m |(-m/n)|^2 v_m$$
$$= -V_{nn},$$

d. h.

$$V_{nn} = 0. \tag{10}$$

[1]) Vgl. H. A. Kramers, l. c., wo ein allgemeiner Satz bewiesen wird (Anmerkung bei der Korrektur).

Rechnen wir zunächst formal so, als ob alle E_n einfach wären, so folgt also für die Dichtematrix der kanonischen Verteilung bis auf lineare Glieder in H:

$$\varrho_{nn'} = \varrho_n \delta_{nn'} + \varepsilon_{nn'}$$

mit

$$\varepsilon_{nn'} = -H v_{nn'} \frac{\varrho_n - \varrho_{n'}}{E_n - E_{n'}}, \quad \varrho_n = \alpha e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad \alpha = \left(\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}\right)^{-1}. \tag{11}$$

Das entsprechende magnetische Moment des Kristalls ist

$$M_0 = Sp(\varepsilon v) = -H \sum_{nn'} |v_{nn'}|^2 \frac{\varrho_n - \varrho_{n'}}{E_n - E_{n'}}. \tag{11'}$$

$\varrho_0 = \varrho_n \delta_{nn'}$ ist die Dichtematrix für kanonische Verteilung im Falle $H = 0$. Für hinreichend *hohe Temperaturen* kann gesetzt werden

$$e^{-\frac{E_n}{kT}} = 1 - \frac{E_n}{kT}. \tag{12}$$

Dann folgt, da $\Sigma E_n = Sp\,U = 0$,

$$\alpha = 2^{-N}, \quad \varrho_n = \alpha\left(1 - \frac{E_n}{kT}\right), \quad \varepsilon_{nn'} = \frac{H}{kT} v_{nn'}. \tag{12'}$$

Für das gesamte magnetische Moment folgt die zweite Formel (3). Um die Gültigkeit dieser Näherung zu untersuchen, berechnen wir die Glieder in $(kT)^{-2}$ im Ausdruck (11'):

$$\begin{aligned}
-\frac{\alpha H}{k^2 T^2} \sum_{nn'} |v_{nn'}|^2 E_{n'}^2 &= -\frac{1}{2}\frac{\alpha H}{k^2 T^2} Sp(v^2 U) \\
&= -\frac{\alpha \mu^2 H}{2 k^2 T^2} Sp\left[\left(\sum_k \sigma_{kz}\right)^2 \sum_{k \neq l} U_{kl}\right] \\
&= -\frac{\alpha \mu^4 H}{k^2 T^2} Sp \sum_{k \neq l} \sigma_{kz}\sigma_{lz}\left[\frac{\underline{\sigma}_k \underline{\sigma}_l}{r_{kl}^3} - 3\frac{(\underline{\sigma}_k \underline{r}_{kl})(\underline{\sigma}_l \underline{r}_{kl})}{r_{kl}^5}\right] \\
&= -\frac{\mu^2 H}{kT} \cdot \frac{\mu^2}{kT} \sum_{k \neq l}\left(\frac{1}{r_{kl}^3} - 3\frac{z_{kl}^2}{r_{kl}^5}\right).
\end{aligned}$$

Die Summe hängt von der Form des Kristalls ab, kann aber im allgemeinen der Größenordnung nach durch $N(10^{-8})^3$ ersetzt werden. Das Verhältnis der Glieder zweiter Ordnung in $(kT)^{-1}$ zu denen erster Ordnung ist also etwa $U_0(kT)^{-1}$, d. h. $\ll 1$, wenn $T \gg 1$ Grad abs.

Wir wollen zuerst zur Erläuterung annehmen, daß die Differenzen der Eigenwerte E_n von U hinreichend groß sind bzw. das Feld schwach genug ist, damit die Eigenwerte von $U + V$ durch eine Störungsrechnung mit hinreichender Genauigkeit erhalten werden können, unter Berücksichtigung nur von linearen Gliedern in H. Wegen $V_{nn} = 0$ sind dann die Eigenwerte von $U + V$ denjenigen von U gleich. Wenn anfangs etwa

$H = 0$, so folgt dann nach dem Adiabatensatz sofort, daß adiabatische Einführung des Feldes eine neue kanonische Verteilung ergibt. nämlich die dem statistischen Gleichgewicht im Feld entsprechende Verteilung. In diesem Falle findet also eine vollständige Mitfolgung der Magnetisierung statt.

Wir können die erwähnte Voraussetzung über die Möglichkeit einer Störungsrechnung durch eine allgemeinere ersetzen, indem wir von der allgemeinen Gleichung für die Dichtematrix

$$i\hbar\,\dot{\varrho} = (U+V)\,\varrho - \varrho\,(U+V) \tag{13}$$

ausgehen. Für variable Felder hängt dabei V von der Zeit t ab. Im Anschluß an (11) machen wir auch für veränderliche schwache Felder den Ansatz

$$\varrho = \varrho_0 + \varepsilon, \quad (\varrho_0)_{nn'} = \varrho_n \delta_{nn'},$$

wobei ϱ_0 die Dichtematrix für kanonische Verteilung ohne Feld und ε in H linear ist. Mit Vernachlässigung von in H quadratischen Gliedern folgt

$$i\hbar\,\dot{\varepsilon} = U\varepsilon - \varepsilon U + V\varrho_0 - \varrho_0 V,$$

d. h.

$$i\,\dot{\varepsilon}_{nn'} = \nu_{nn'}\,\varepsilon_{nn'} + \hbar^{-1} v_{nn'}\,(\varrho_{n'} - \varrho_n)\,H, \tag{14}$$

mit

$$\nu_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}.$$

Die allgemeine Lösung ist

$$\varepsilon_{nn'}(t) = \varepsilon_{nn'}(t_0)\,e^{-i\nu_{nn'}(t-t_0)} + \frac{i}{\hbar} v_{nn'}(\varrho_n - \varrho_{n'})\,e^{-i\nu_{nn'}t}\int_{t_0}^{t} H\,e^{i\nu_{nn'}t}\,dt. \tag{14'}$$

Das entsprechende magnetische Moment des Kristalles ist

$$M = Sp\,(\varepsilon v) = \sum_{nn'} \varepsilon_{nn'} v_{n'n}. \tag{15}$$

Wir behandeln nun einige besondere Fälle betreffs der Abhängigkeit des Feldes von der Zeit.

Fall A.

$$t \leqslant 0 : H = 0,\ 0 \leqslant t \leqslant T : H = \frac{t}{T} H_0,\ t \geqslant T : H = H_0 = \text{const.}$$

Es wird vorausgesetzt, daß für $t < 0$ kanonische Verteilung besteht, so daß dann $\varepsilon_{nn'} = 0$. Es folgt

$$\left.\begin{aligned} 0 \leqslant t \leqslant T : \varepsilon_{nn'} &= -\frac{v_{nn'}(\varrho_n - \varrho_{n'})}{E_n - E_{n'}} H\left[1 - \frac{1}{it\,\nu_{nn'}}\left(1 - e^{-it\nu_{nn'}}\right)\right], \\ t \geqslant T \quad : \varepsilon_{nn'} &= -\frac{v_{nn'}(\varrho_n - \varrho_{n'})}{E_n - E_{n'}} H_0\left[1 - \frac{e^{-it\nu_{nn'}}}{iT\,\nu_{nn'}}\left(e^{iT\nu_{nn'}} - 1\right)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{15'}$$

Wenn T groß genug ist, kann das zweite Glied in der Klammer des letzten Ausdruckes vernachlässigt werden. Nach (15) und (11′) wird dann $M = M_0$, d. h. die Magnetisierung hat für $t \geqq T$ den dem statistischen Gleichgewicht im Feld entsprechenden Wert. Die Bedingung für diese Vernachlässigung ist, daß T größer als ein gewisser Mittelwert von $(\nu_{nn'})^{-1}$ ist. Spezialisieren wir uns auf den wesentlich interessanten Fall, wo die Näherung (12) erlaubt ist, so sieht man, daß der Klammerausdruck für verschiedene n, n' einen mit $|v_{nn'}|^2$ proportionalen Beitrag zu M gibt. Wir führen dementsprechend den folgenden Mittelwert ein:

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{\sum_{nn'} |v_{nn'}|^2 \, \nu_{nn'}^2}{\sum_{nn'} |v_{nn'}|^2}}. \tag{16}$$

Man hat nun

$$\sum_{nn'} |v_{nn'}|^2 \, \nu_{nn'}^2 = -\frac{1}{\hbar^2} Sp\,(Uv - vU)^2,$$

$$U_{kl}\sigma_{pz} - \sigma_{pz} U_{kl} = -3\,\frac{\mu^2}{r_{kl}^5}\,[(\underline{\sigma}_k\,\underline{r}_{kl})\,(\underline{\sigma}_l\,\underline{r}_{kl})\,\sigma_{pz} - \sigma_{pz}\,(\underline{\sigma}_k\,\underline{r}_{kl})\,(\underline{\sigma}_l\,\underline{r}_{kl})]\ ^1).$$

Es ist jetzt zu berücksichtigen, daß die Komponenten von $\underline{\sigma}_k$ und $\underline{\sigma}_l$ (k, l beliebig) vertauschbar sind, wenn k und l verschieden, dagegen bekanntlich für $k = l$

$$\sigma_{ky}\sigma_{kz} = i\sigma_{kx} = -\sigma_{kz}\sigma_{ky},\ \sigma_{kz}\sigma_{kx} = i\sigma_{ky} = -\sigma_{kx}\sigma_{kz},\ \sigma_{kx}\sigma_{ky} = i\sigma_{kz} = -\sigma_{ky}\sigma_{kx}.$$

Da

$$(\underline{\sigma}_k\,\underline{r}_{kl})\,\sigma_{kz} - \sigma_{kz}\,(\underline{\sigma}_k\,\underline{r}_{kl}) = 2\,i\,(\underline{\sigma}_k \times \underline{r}_{kl})_z,$$

so folgt

$$U_{kl}\sigma_{pz} - \sigma_{pz} U_{kl} = -6\,i\,\mu^2 \begin{cases} 0, & \text{wenn } p \neq k, l \\ \psi_{kl}, & \text{„ } p = k \\ \psi_{lk}, & \text{„ } p = l, \end{cases} \tag{16′}$$

wobei

$$\psi_{kl} = \frac{(\underline{\sigma}_k \times \underline{r}_{kl})_z\,(\underline{\sigma}_l\,\underline{r}_{kl})}{r_{kl}^5}. \tag{17}$$

Also

$$Uv - vU = -3\,i\,\mu^2 \sum_{k \neq l} (\psi_{kl} + \psi_{lk}) \tag{17′}$$

Wenn die Spuren nur in bezug auf $\underline{\sigma}_k$ bzw. $\underline{\sigma}_l$ berechnet werden, so folgt

$$\left.\begin{aligned} &Sp\,(\underline{\sigma}_k \times \underline{r}_{kl})_z^2 = 2\,(x_{kl}^2 + y_{kl}^2),\ Sp\,(\underline{\sigma}_l\,\underline{r}_{kl})^2 = 2\,r_{kl}^2, \\ &Sp\,(\underline{\sigma}_k \times \underline{r}_{kl})_z\,(\underline{\sigma}_k\,\underline{r}_{kl}) = 0, \end{aligned}\right\} \tag{17″}$$

---

[1]) Dabei ist, wie in (16′), das für die Summe in bezug auf k, l, p belanglose erste Glied in U_{kl} weggelassen.

so daß

$$Sp\,(U\,v - v\,U)^2 = -36\,\mu^6\,2^N\,Sp\sum_{k\neq l}\psi_{kl}\,(\psi_{kl}+\psi_{lk})$$

$$= -36\,\mu^6\,2^N\sum_{k\neq l}\frac{x_{kl}^2+y_{kl}^2}{r_{kl}^8}$$

$$= -36\,\mu^6\,2^N\,N\sum_{l}\frac{x_{kl}^2+y_{kl}^2}{r_{kl}^8},$$

wobei in der letzten Zeile k sich auf irgendein Atom im Innern des Kristalls bezieht. Ferner ist

$$\sum_{n\,n'}|v_{n\,n'}|^2 = Sp\,v^2 = \mu^2\,Sp\,(\sum_k \sigma_{kz})^2 = \mu^2\,N\,2^N. \tag{18}$$

Demnach folgt

$$\nu_0 = 6\,\frac{\mu^2}{\hbar}\sqrt{\sum_l \frac{x_{kl}^2+y_{kl}^2}{r_{kl}^8}} = 6\,\beta\,Z^{1/2}\,\frac{U_0}{\hbar} \sim 10^{11}\,\mathrm{sec}^{-1}. \tag{19}$$

Z ist dabei die Zahl der Nachbaratome eines Atoms und $\beta \sim 1$.

Die Brauchbarkeit dieses Mittelwertes wird im Zusatz dieses Abschnittes bestätigt, wo der Mittelwert

$$\nu_0' = \sqrt[4]{\frac{\sum_{n\,n'}|v_{n\,n'}|^2\,\nu_{n\,n'}^4}{\sum_{n\,n'}|v_{n\,n'}|^2}} \tag{20}$$

berechnet und bis auf einen Zahlenfaktor, der sich von 1 nur wenig unterscheidet, gleich ν_0 gefunden wird[1]).

Obgleich im zweiten Glied der Klammer in (15) die Größe $\nu_{n\,n'}$ auch im Nenner steht, scheint es demnach berechtigt zu sein, als Bedingung für die Vernachlässigung dieses Gliedes und demnach für die Mitfolgung der Magnetisierung anzugeben

$$T \gg \nu_0^{-1}. \tag{21}$$

Fall B. $t<0: H=0,\ t>0: H=H_0$.

Das Feld wird plötzlich eingeführt bei $t=0$; für $t<0$ wird kanonische Verteilung vorausgesetzt. Es folgt für $t>0$

$$\varepsilon_{n\,n'} = -v_{n\,n'}\,\frac{\varrho_n-\varrho_{n'}}{E_n-E_{n'}}\,H_0\,(1-e^{-i\nu_{n\,n'}t}) \tag{22}$$

und

$$M = M_0 + M'. \tag{22'}$$

---

[1]) Auf das Interesse dieser Kontrolle und auf die Umformung (34) hat mich Herr Dr. Peierls freundlichst hingewiesen.

M_0 entspricht dem Gleichgewicht im Feld, M' fluktuiert und es ist $\overline{M'} = 0$. Im Falle der Näherung (12) wird

$$M' = \frac{H_0}{kT} 2^{-N} \sum_{n\,n'} |v_{n\,n'}|^2 \cos \nu_{n\,n'} t. \tag{23}$$

Als Maß der Größe der Schwankungen kann betrachtet werden

$$\sqrt{\overline{M'^2}} = \frac{H_0}{kT} 2^{-N} \sqrt{\sum_{n\,n'} |v_{n\,n'}|^4}. \tag{23'}$$

Bei der Berechnung des Zeitmittelwertes $\overline{M'^2}$ ist dabei vorausgesetzt worden, daß sämtliche $\nu_{n\,n'}$ verschieden sind. Ferner ist die Mittelung über eine Zeit zu erstrecken, die viele Eigenperioden $\nu_{n\,n'}^{-1}$ enthält, und man sieht durch eine entsprechende Überlegung, wie im Fall A, daß für diese Zeitperiode zu fordern ist $t \gg \nu_0^{-1}$. Im Matrixsystem m ist v diagonal: $v_{m\,m'} = v_m \delta_{m\,m'}$, folglich

$$v_{n\,n'} = \sum_m (n/m)\, v_m\, (n'/m)^*. \tag{24}$$

Die Normierungsbedingungen für die Transformationsfunktionen sind

$$\sum_m (n/m)\,(n'/m)^* = \delta_{n\,n'}, \quad \sum_n (n/m)\,(n/m')^* = \delta_{m\,m'}. \tag{24'}$$

Zunächst ist offenbar

$$\sum_{n\,n'} |v_{n\,n'}|^4 \leqslant \sum_n \Big(\sum_{n'} |v_{n\,n'}|^2\Big)^2 \tag{25}$$

und nach (24) und (24')

$$\begin{aligned} \sum_{n'} |v_{n\,n'}|^2 &= \sum_{n'} \sum_{m\,m'} (n/m)\,(n/m')^*\, v_m\, v_{m'}^*\, (n'/m)^*\, (n'/m') \\ &= \sum_m (n/m)\,(n/m)^*\, |v_m|^2. \end{aligned}$$

Nach der Ungleichung von Schwarz

$$|\Sigma A_i B_i|^2 \leqslant \Sigma |A_i|^2\, \Sigma |B_i|^2$$

wird also

$$\Big|\sum_{n'} |v_{n\,n'}|^2\Big|^2 \leqslant \sum_m |(n/m)|^2 \sum_m |(n/m)^*\, |v_m|^2\,|^2 = \sum_m |(n/m)|^2\, |v_m|^4,$$

folglich

$$\sum_n \Big|\sum_{n'} |v_{n\,n'}|^2\Big|^2 \leqslant \sum_m \Big(\sum_n |(n/m)|^2\Big)\, |v_m|^4 = \sum_m |v_m|^4,$$

d. h. nach (25)

$$\sum_{n\,n'} |v_{n\,n'}|^4 \leqslant \sum_m |v_m|^4 = Sp\, v^4.$$

Es ist nun

$$\begin{aligned} Sp\, v^4 &= \mu^4\, Sp\,(\sum_k \sigma_{kz})^4 \\ &= \mu^4\, S_p\,(\sum_k \sigma_{kz}^4 + 2\sum_{k\neq l} \sigma_{kz}^2 \sigma_{lz}^2) \\ &= \mu^4\, 2^N\,[N + 2\,(N^2 - N)] \\ &= \mu^4\, 2^N\,(2\,N^2 - N), \end{aligned}$$

folglich

$$\sqrt{\overline{M'^2}} \leqslant M_0\, 2^{-\frac{N-1}{2}} \left(1 - \frac{1}{2N}\right)^{1/2}, \tag{26}$$

was für große N gegen M_0 verschwindend klein ist, d. h. die Schwankungen in M sind verschwindend klein gegen M_0, so daß praktisch $M = M_0$ für hinreichend große t ist. Als Maß für die erforderliche Größe von t kann nach dem vorigen gewählt werden

$$t \gg \nu_0^{-1}.$$

Fall C. $H = H_0 \cos(\omega t + \vartheta)$.

In diesem Falle, wo das Magnetfeld periodisch schwankt, wird

$$\varepsilon_{nn'} = c_{nn'}\, e^{-i\nu_{nn'}t} - H_0 \frac{v_{nn'}(\varrho_n - \varrho_{n'})}{\hbar\,(\nu_{nn'}^2 - \omega^2)}\,[\nu_{nn'}\cos(\omega t + \vartheta) - i\omega \sin(\omega t + \vartheta)], \tag{27}$$

also

$$\left.\begin{aligned} M &= M_1 \cos(\omega t + \vartheta) + M' \\ M_1 &= -H_0 \sum_{nn'} \frac{|v_{nn'}|^2 (\varrho_n - \varrho_{n'})\,\nu_{nn'}}{\hbar\,(\nu_{nn'}^2 - \omega^2)} \\ M' &= \sum_{nn'} v_{n'n}\, c_{nn'}\, e^{-i\nu_{nn'}t}. \end{aligned}\right\} \tag{27'}$$

Die $c_{nn'}$ und damit M' hängen von den Anfangsbedingungen ab; als einen idealisierten Fall können wir den wählen, wo das Feld bei $t = 0$ eingeführt wird, während für $t < 0$ $\varepsilon_{nn'} = 0$ ist. Dann folgt

$$\begin{aligned} c_{nn'} &= H_0 \frac{v_{nn'}(\varrho_n - \varrho_{n'})}{\hbar\,(\nu_{nn'}^2 - \omega^2)}\,(\nu_{nn'}\cos\vartheta - i\omega\sin\vartheta) \\ M' &= H_0 \sum_{nn'} \frac{|v_{nn'}|^2 (\varrho_n - \varrho_{n'})}{\hbar\,(\nu_{nn'}^2 - \omega^2)}\,(\nu_{nn'}\cos\vartheta\cos\nu_{nn'}t - \omega\sin\vartheta\sin\nu_{nn'}t). \end{aligned} \tag{28}$$

Wenn ω hinreichend klein ist, und zwar ist gemäß dem oben Gesagten

$$\omega \ll \nu_0 \tag{29}$$

zu verlangen. so folgt

$$\begin{aligned} M_1 &= -H \sum_{nn'} \frac{|v_{nn'}|^2 (\varrho_n - \varrho_{n'})}{\hbar\,\nu_{nn'}}, \\ M' &= \cos\vartheta \sum_{nn'} \frac{|v_{nn'}|^2 (\varrho_n - \varrho_{n'})}{\hbar\,\nu_{nn'}} \cos\nu_{nn'}t. \end{aligned}$$

Wenn $\vartheta = \pi/2$, d. h. wenn das Feld stetig von Null wächst, verschwindet M', was gewissermaßen dem Fall A entspricht. In den anderen Fällen, d. h. wenn $\cos\vartheta \neq 0$, so folgt wie im Falle B [zunächst im Falle der Näherung (12)], daß praktisch M' für alle hinreichend große t zu vernachlässigen ist. Unter der Bedingung (29) findet also vollständige Mitfolgung der Magnetisierung statt.

Wenn andererseits

$$\omega \gg \nu_0, \tag{30}$$

so wird M_1 klein von der Ordnung ν_0^2/ω^2 im Vergleich mit demjenigen Wert der Magnetisierung, der dem statistischen Gleichgewicht im momentanen Wert des Feldes entspricht. Für den Fall, daß ω mit ν_0 vergleichbar ist, ist es etwas zweifelhaft, ob unsere Lösung noch gültig ist, da die verschwindenden Nenner im Ausdruck (24′) für M_1 Schwierigkeiten bedeuten können.

Wenn für jedes (magnetische) Atom mehrere Elektronen vorhanden sind, die zum magnetischen Moment beitragen, können ähnliche Überlegungen gemacht werden. Es fragt sich insbesondere, wie groß die Frequenz ν_0 jetzt wird. Ist $\underline{M}_k$ das magnetische Moment des Atoms k, so gelten für die magnetische Wechselwirkung und die Energie im äußeren Feld die Formeln (1) und (2), wobei die Summe sich auf die „magnetischen" Atome bezieht und μ durch 1, $\underline{\sigma}_k$ bzw. $\underline{\sigma}_l$, durch $\underline{M}_k$ bzw. $\underline{M}_l$ zu ersetzen ist. Für die Komponenten von $\underline{M}_k$ gelten die Vertauschungsrelationen

$$M_{ky}M_{kz} = i\mu M_{kx} = -M_{kz}M_{ky}. \tag{31}$$

(17) und (17′) gelten noch, wenn $\underline{\sigma}_k$ und $\underline{\sigma}_l$ durch $\underline{M}_k$ und $\underline{M}_l$, μ^3 durch μ ersetzt wird. Die Eigenwerte von M_{kx}, M_{ky}, M_{kz} sind $2m_k\mu$ mit $m_k = -j, -j+1, \ldots, +j$, also

$$Sp\,M_{kx}^2 = Sp\,M_{ky}^2 = Sp\,M_{kz}^2 = \frac{4\mu^2}{3}j(j+1)(2j+1) \tag{32}$$

und

$$Sp\,(U\,v - v\,U) = (2j+1)^N\left[\frac{4j(j+1)}{3}\right]^2 N\sum_l \frac{x_{kl}^2 + y_{kl}^2}{r_{kl}^8}.$$

Ferner

$$Sp\,v^2 = (2j+1)^N\frac{4j(j+1)}{3}N,$$

also

$$\nu_0 = \frac{6\mu^2}{h}\sqrt{\frac{4j(j+1)}{3}\sum_l \frac{x_{kl}^2 + y_{kl}^2}{r_{kl}^8}}. \tag{33}$$

Für $j = \frac{1}{2}$ folgt die spezielle Formel (19).

Die vorigen Rechnungen sind auch für entartete E_n gültig, wenn für $E_n = E_{n'}$ auch $v_{n\,n'} = 0$ ist. Diese Voraussetzung ist wohl nur in speziellen

Fällen erfüllt, doch dürften auch in allgemeineren Fällen die entsprechenden Glieder in (15) einen relativ kleinen Beitrag zu M liefern und somit die Ergebnisse annähernd gültig sein.

Zusatz: Berechnung von

$$\nu_0' = \sqrt[4]{\frac{\sum_{n\,n'} |v_{n\,n'}|^2 |\nu_{n\,n'}|^4}{\sum_{n\,n'} |v_{n\,n'}|^2}}.$$

Man hat zunächst, wie leicht nachgerechnet wird:

$$\sum_{n\,n'} |v_{n\,n'}|^2 |\nu_{n\,n'}|^4 = \frac{1}{\hbar^4} Sp\,(U\psi - \psi U)^2, \tag{34}$$

wobei

$$\psi = Uv - vU.$$

Nach (1) und (17′) folgt

$$U\psi - \psi U = -3i\mu^3 \Big\{ \sum_{kl} [U_{kl}(\psi_{kl} + \psi_{lk}) - (\psi_{kl} + \psi_{lk}) U_{kl}] + 2 \sum_{kll'} [U_{kl}(\psi_{kl'} + \psi_{l'k}) - (\psi_{kl'} + \psi_{l'k}) U_{kl}] \Big\}^{1}).$$

Mit Benutzung der Vertauschungsrelationen für die $\underline{\sigma}_k$ folgt:

$$\begin{aligned} U\psi - \psi U = &-36\mu^5 \sum_{kl} r_{kl}^{-6} [\underline{r}_{kl} \times (\underline{r}_{kl} \times \underline{\sigma}_k)]_s \\ &+ 12\mu^5 \sum_{kll'} r_{kl}^{-3} r_{kl'}^{-5} \{[(\underline{\sigma}_k \times \underline{\sigma}_l) \times \underline{r}_{kl'}]_s (\underline{\sigma}_{l'} \underline{r}_{kl'}) \\ &\qquad + [(\underline{\sigma}_k \times \underline{\sigma}_l) \underline{r}_{kl'}] (\underline{\sigma}_{l'} \times \underline{r}_{kl'})_s\} \\ &- 36\mu^5 \sum_{kll'} r_{kl}^{-5} r_{kl'}^{-5} \{[(\underline{\sigma}_k \times \underline{r}_{kl}) \times r_{kl'}]_s (\underline{\sigma}_l \underline{r}_{kl}) (\underline{\sigma}_{l'} \underline{r}_{kl'}) \\ &\qquad + [(\underline{r}_{kl} \times \underline{r}_{kl'}) \underline{\sigma}_k] (\underline{\sigma}_l \underline{r}_{kl}) (\underline{\sigma}_{l'} \times \underline{r}_{kl'})_s\}. \end{aligned}$$

Schreiben wir kurz dafür

$$U\psi - \psi U = -36 \Big(\sum_{kl} A_{kl} + \sum_{kll'} B_{kll'} \Big),$$

so folgt

$$\begin{aligned} Sp\,(U\psi - \psi U)^2 = \overline{36}^2 \Big[&\sum_{kll'} A_{kl} A_{kl'} + \sum_{kll'} B_{kll'} (B_{kll'} + B_{ll'k} + B_{l'kl} \\ &+ B_{lkl'} + B_{kl'l} + B_{l'lk})\Big]. \end{aligned}$$

Bis auf Zahlenfaktoren, die sich von 1 nur wenig unterscheiden, folgt also:

$$\begin{aligned} Sp\,(U\psi - \psi U)^2 &= \overline{36}^2\, 2^N \mu^{10} \Big(\sum_{kll'} r_{kl}^{-6} r_{kl'}^{-6} \Big) \\ &\quad + \sum_{kll'} r_{kl}^{-3} r_{kl'}^{-3} (r_{kl}^{-3} r_{kl'}^{-3} + r_{ll'}^{-3} r_{lk}^{-3} + r_{l'k}^{-3} r_{l'l}^{-3} \\ &\qquad + r_{kl}^{-3} r_{ll'}^{-3} + r_{l'k}^{-3} r_{kl}^{-3} + r_{ll'}^{-3} r_{l'k}^{-3}) \\ &= \overline{36}^2\, 2^N \mu^{10} \sum_{kll'} (3 r_{kl}^{-6} r_{kl'}^{-6} + 4 r_{kl}^{-6} r_{kl'}^{-3} r_{ll'}^{-3}). \end{aligned}$$

---

[1]) In der zweiten Summe ist $l' \neq k$, $l' \neq l$, $k \neq l$.

Wenn r_0 der Abstand zwischen Nachbaratomen und Z wie früher die Zahl der Nachbaratome eines Atoms ist, so wird

$$Sp\,(U\psi - \psi U)^2 = \gamma\,\overline{36}^2\,\mu^{10} N Z^2 r_0^{-12} 2^N, \quad \gamma \approx 1,$$

so daß nach (18)

$$\nu_0' = 6\delta Z^{-1/2}\frac{U_0}{\hbar}, \quad \delta \sim 1, \tag{35}$$

woraus durch Vergleich mit (19) unsere frühere Behauptung in bezug auf das Verhältnis von ν_0 und ν_0' folgt.

§ 3. Magnetisierung in starken variablen Feldern. In sehr starken variablen Magnetfeldern sind die Verhältnisse ganz anders. Wir betrachten zunächst das vereinfachte Modell des § 1, berücksichtigen aber jetzt die Wärmebewegung der Kristallatome; der Fall der starken Felder ist dann durch die Bedingung $\nu_0 \gg U_0$ angegeben. Die Umklappung eines Elektrons kann in diesem Falle nicht durch den in § 2 betrachteten Mechanismus zustande kommen, da die direkte magnetische Beeinflussung eines Elektrons durch die Nachbaratome Energiewerten entspricht, die viel kleiner als die Orientierungsenergie des Elektrons im Felde sind. Es ist anzunehmen, daß die Umklappung wesentlich durch Wechselwirkung mit den Wärmeschwingungen des Gitters zustande kommt. Diese Wechselwirkung kommt wegen der Abhängigkeit der magnetischen Energie U von den gegenseitigen Abständen der Atome zustande.

Wir knüpfen die Behandlung an die Betrachtungen von Pauli über das H-Theorem an. Man sieht leicht, daß höchstens zwei Elektronen gleichzeitig umklappen können, und zwar läßt sich die Wahrscheinlichkeit für die Umklappung eines Elektrons so berechnen, als ob die übrigen Elektronen (es kommen nur die benachbarten in Betracht) unabhängig voneinander auf jenes Elektron wirken; für das gleichzeitige Umklappen von zwei Elektronen kommt nur das entsprechende Glied von U in Betracht.

Im Ausdruck (1) für U_{kl} ersetzen wir nun $\underline{r}_{kl}$ durch $\underline{r}_{kl} + \underline{u}_{kl}$, wobei $\underline{r}_{kl}$ der mittlere Abstandsvektor der Kerne k und l ist und $\underline{u}_{kl} = \underline{u}_k - \underline{u}_l$, wobei $\underline{u}_k$ und $\underline{u}_l$ die Verschiebungen infolge der Wärmebewegung bedeuten. Entwicklung nach Potenzen von $\underline{u}_{kl}$ gibt für die in den $\underline{u}_{kl}$ lineare Veränderung von U_{kl}

$$\Phi_{kl} = \sum_x U_{klx} u_{klx}, \quad U_{klx} = \frac{\partial U_{kl}}{\partial x_{kl}} \tag{36}$$

und für den entsprechenden, in den u_{kl} quadratischen Teil

$$\chi_{kl} = \sum_{xy} U_{klxy} u_{klx} u_{kly}, \quad U_{klxy} = \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2 U}{\partial x_{kl}\partial y_{kl}}. \tag{36'}$$

Da es hier nur auf eine Schätzung der Größenordnung des Effektes ankommt, betrachten wir das Gitter des Kristalls als einfach kubisch. Normalkoordinaten $a_{\varphi j}$, $b_{\varphi j}$ werden durch die Born-v. Kármánschen Formeln

$$\underline{u}_k = \sum_{\varphi} \sum_{j=1}^{3} (a_{\varphi j} \cos k\,\varphi + b_{\varphi j} \sin k\,\varphi)\, \underline{u}_{\varphi j} \tag{37}$$

mit

$$a_{\varphi j} = a_{-\varphi j}, \quad b_{\varphi j} = -b_{-\varphi j}, \quad \underline{u}_{\varphi j}\,\underline{u}_{\varphi j'} = \delta_{j j'} \tag{37'}$$

eingeführt. Sie beziehen sich auf ein kubisches Stück des Kristalls mit der Kantenlänge Ga. k faßt die Zahlen k_1, k_2, k_3 zusammen, wobei $k_1 a$, $k_2 a$, $k_3 a$ die rechtwinkligen Koordinaten der Durchschnittslagen der Kerne sind. φ bezeichnet einen Punkt mit den Koordinaten φ_1, φ_2, φ_3 im Phasenkubus $-\pi \leqslant \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \leqslant +\pi$. Es ist $k\varphi = k_1\varphi_1 + k_2\varphi_2 + k_3\varphi_3$. Die Summation in bezug auf φ erstreckt sich über G^3 Punkte, die im Phasenkubus gleichmäßig verteilt sind; jeder Punkt gibt sechs Normalkoordinaten $a_{\varphi j}$, $b_{\varphi j}$. Wegen (37′) bleibt die Gesamtzahl der Normalkoordinaten doch die richtige. Für die elastische (Wärme-) Energie des Gitters folgt so, wenn K die Gesamtmasse des Kristalls ist:

$$\mathrm{W} = \frac{K}{2} \sum_{\varphi} \sum_{j} [\dot{a}^2_{\varphi j} + \dot{b}^2_{\varphi j} + \omega^2_{\varphi j} (a^2_{\varphi j} + b^2_{\varphi j})], \tag{38}$$

und in den Quantenzahlen $m_{\varphi j}$, $n_{\varphi j}$ der Normalschwingungen ausgedrückt:

$$W = \sum_{\varphi} \sum_{j} [(m_{\varphi j} + \tfrac{1}{2})\,\hbar\,\omega_{\varphi j} + (n_{\varphi j} + \tfrac{1}{2})\,\hbar\,\omega_{\varphi j}]. \tag{39}$$

Die Matrixelemente von $a_{\varphi j}$, $b_{\varphi j}$ sind:

$$\left.\begin{aligned} (a_{\varphi j})_{m_{\varphi j} \pm 1,\, m_{\varphi j}} &= \varkappa^{1/2} \begin{Vmatrix} (m_{\varphi j} + 1)^{1/2} \\ m_{\varphi j}\,\tfrac{1}{2} \end{Vmatrix} \omega^{-1/2}_{\varphi j} \\ (b_{\varphi j})_{n_{\varphi j} \pm 1,\, n_{\varphi j}} &= \varkappa^{1/2} \begin{Vmatrix} (n_{\varphi j} + 1)^{1/2} \\ n_{\varphi j}\,\tfrac{1}{2} \end{Vmatrix} \omega^{-1/2}_{\varphi j} \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

mit

$$\varkappa = \frac{\hbar}{4\pi K}. \tag{41}$$

Daraus folgen die Matrixelemente von Φ_{kl}:

$$\left.\begin{aligned} &(\Phi_{kl})_{m_k m_k' m_l m_l' m_{\varphi j} \pm 1,\, m_{\varphi j}} \\ &= \varkappa^{1/2} \begin{Vmatrix} (m_{\varphi j} + 1)^{1/2} \\ m_{\varphi j}\,\tfrac{1}{2} \end{Vmatrix} \omega^{-1/2}_{\varphi j} (\cos k\,\varphi - \cos l\,\varphi) \sum_x u_{\varphi j x} (U_{klx})_{m_k m_k' m_l m_l'} \\ &(\Phi_{kl})_{m_k m_k' m_l m_l' n_{\varphi j} \pm 1\, n_{\varphi j}} \\ &= \varkappa^{1/2} \begin{Vmatrix} (n_{\varphi j} + 1)^{1/2} \\ n_{\varphi j}\,\tfrac{1}{2} \end{Vmatrix} \omega^{-1/2}_{\varphi j} (\sin k\,\varphi - \sin l\,\varphi) \sum_x u_{\varphi j x} (U_{klx})_{m_k m_k' m_l m_l'} \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

und diejenigen von χ_{kl}, z. B.

$$\left.\begin{aligned}&(\chi_{kl})_{m_k m_k' m_l m_l' m_{\varphi j}+1,\, m_{\varphi j},\, m_{\varphi' j'}-1,\, m_{\varphi' j'}}\\ &= \varkappa\,[(m_{\varphi j}+1)\,m_{\varphi' j'}]^{1/2}\,(\omega_{\varphi j}\,\omega_{\varphi' j'})^{-1/2}\,(\cos k\varphi - \cos l\varphi)\,(\cos k\varphi' \\ &\quad - \cos l\varphi')\sum_{xy} u_{\varphi j x}\,u_{\varphi' j' y}\,(U_{klxy})_{m_k m_k' m_l m_l'}.\end{aligned}\right\} \quad (43)$$

Wir berechnen nun die Wahrscheinlichkeit dafür, daß nur das Elektron k wegen des in u_{kl} linearen Teils Φ_{kl} der Wechselwirkungsenergie von negativer bis positiver Richtung in bezug auf das Feld umklappt, d. h. m_k von -1 bis 1 springt, während m_l unverändert bleibt, d. h. $m_l = m_l' = \pm 1$ ist. Da

$$(U_{klx})_{+1,\,-1;\,+1,\,+1} = -\,(U_{klx})_{+1,\,-1;\,-1,\,-1}$$

und entsprechend für y und z, so erhält man für beide Werte von $m_l = m_l'$ dieselbe Übergangswahrscheinlichkeit. Bei der Umklappung wird ein Energiebetrag $2\,\mu H$ den elastischen Schwingungen zugeführt, d. h. für eine Eigenschwingung, deren Frequenz aus

$$\hbar\,\omega_{\varphi j} = 2\,\mu H$$

zu berechnen ist, nimmt $m_{\varphi j}$ bzw. $n_{\varphi j}$ um 1 zu.

Wird nun die bekannte Annäherung gemacht, daß der Phasenkubus durch eine inhaltsgleiche Kugel ersetzt wird, und bezeichnet $\sigma_{\varphi j}\,d\Omega_\varphi d\omega_{\varphi j}$ die Anzahl der Phasenpunkte im Raumwinkelelement $d\Omega_\varphi$ und Frequenzintervall $d\omega_{\varphi j}$, so daß die Dichte der Eigenschwingungen in der Energieskale $(\sigma_{\varphi j}/\hbar)\,d\Omega_\varphi$ ist, so folgt nach bekannten Regeln die gesuchte Wahrscheinlichkeit für die Umklappung pro Zeiteinheit (Übergangswahrscheinlichkeit: Ü.-W.)

$$\text{Ü.-W.} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_1 \int \frac{\sigma_{\varphi j}}{\hbar}\,d\Omega_\varphi\,[\,|(\Phi_{kl})_{+1,\,-1,\,+1,\,+1,\,m_{\varphi j}+1,\,m_{\varphi j}}|^2 + |(\Phi_{kl})_{+1\,-1,\,+1,\,+1,\,n_{\varphi j}+1,\,n_{\varphi j}}|^2\,]. \quad (44)$$

Auszuführen ist dabei eine Mittelung über die Anfangszustände der elastischen Schwingungen. Es wird dabei vorausgesetzt, daß diese dem thermischen Gleichgewicht entsprechen, so daß

$$\overline{m_{\varphi j}+1} = \frac{1}{e^\alpha - 1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{e^\alpha}{e^\alpha - 1}, \quad \alpha = \frac{\hbar\,\omega_{\varphi j}}{kT} = \frac{2\,\mu H}{kT}. \quad (45)$$

Wir führen nun die mittlere Geschwindigkeit v der elastischen Wellen ein und setzen dementsprechend

$$\omega_\varphi = \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3} \omega_{\varphi j} = \frac{v}{a}\,|\varphi|, \quad (46)$$

$$\sigma_{\varphi j}\,d\Omega_\varphi\,d\omega_{\varphi j} = \frac{\sigma_\varphi}{\omega_\varphi^3}\left(\frac{v}{a}\right)^3 |\varphi|^2\,d\Omega_\varphi\,d\omega_\varphi = \frac{G^3}{(2\pi)^3}\,\varphi^2\,d\Omega_\varphi\,d\varphi,$$

wobei die letzte Gleichung aus dem Verteilungsgesetz der Eigenschwingungen folgt. Also

$$\sigma_\varphi = \left(\frac{a}{v}\right)^3 \left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \omega_\varphi^3 = \frac{V}{(2\pi v)^3}\omega_\varphi^2, \quad V = G^3 a^3; \tag{47}$$

$$\text{Ü.-W.} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{a}{v}\right)^3\left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \frac{\hbar}{4\pi K} 2\mu H \sum_x |(U_{klx})_{+1,-1,+1,+1}|^2 \cdot \int d\Omega\, 2[1 - \cos(k-l)\varphi]. \tag{48}$$

Wird nur das größte Glied in U_{klx} berücksichtigt, so folgt

$$U_{klx} = 15\frac{x_{kl}}{r_{kl}^3} U_{kl}.$$

Da

$$(U_{kl})_{+1,-1;+1,+1} = \mu^2 \frac{z_{kl}(x_{kl} - i\, y_{kl})}{r_{kl}^5},$$

folgt

$$\sum_x |(U_{klx})_{+1,-1;+1,+1}|^2 = \frac{225\,\mu^4}{r_{kl}^{12}}(x_{kl}^2 + y_{kl}^2) z_{kl}^2. \tag{49}$$

Gemäß dem obigen folgt:

$$(k-l)\varphi = \frac{\omega}{v}\underline{r}_{kl}\cdot\underline{n} = \frac{2\mu H}{\hbar v}\underline{r}_{kl}\cdot\underline{n},$$

wobei n die Richtung des Vektors $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ angibt. Wenn etwa $H < 10^6$, können wir demnach

$$2[1 - \cos(k-l)\varphi] = [(k-l)\varphi]^2 = \left(\frac{2\mu H}{\hbar v}\right)^2 (\underline{r}_{kl}\underline{n})^2$$

setzen, wonach für das Integral in (48) folgt:

$$\int d\Omega\, 2[1 - \cos(k-l)\varphi] = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2\mu H}{\hbar v}\right)^2 r_{kl}^2. \tag{50}$$

Durch Mittelung über alle Richtungen $\underline{r}_{kl}$ folgt aus (49):

$$\sum_x (U_{klx})_{+1,-1;+1,+1} = \frac{30\,\mu^4}{r_{kl}^8}. \tag{49'}$$

Wird $K = \varrho G^3 a^3$ gesetzt, so daß ϱ die Dichte des Kristalls bedeutet, so folgt also:

$$\text{Ü.W.} = \frac{5}{2\pi^2\hbar}\left(\frac{\mu^2}{r_{kl}^3}\right)^2\left(\frac{2\mu H}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{\varrho v^5} \frac{e^{\frac{2\mu H}{kT}}}{e^{\frac{2\mu H}{kT}} - 1}. \tag{50'}$$

Um die gesamte Wahrscheinlichkeit für die Umklappung eines Elektrons durch Prozesse dieser Art zu berechnen, hat man noch mit der Zahl Z der Nachbarn zu multiplizieren.

Für die entsprechende Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron k von positiver bis negativer Richtung umklappt, d. h. m_k von 1 bis -1 geht, erhält man dieselbe Ü.-W. bis auf den Faktor $e^{\frac{2\mu H}{kT}}$. Wie bezeichnen diese Ü.-W. mit C.

$$C = Z \frac{5}{2\pi^2 \hbar} \left(\frac{\mu^2}{r_{kl}^3}\right)^2 \left(\frac{2\mu H}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{\varrho v^5} \frac{1}{e^{\frac{2\mu H}{kT}} - 1}. \tag{51}$$

Ist speziell

$$T \gg \frac{2\mu H}{k} = 2H\,10^{-4},\quad r_{kl} = 2{,}5 \cdot 10^{-8},\quad v = 2 \cdot 10^5,\quad \varrho = 2,\quad Z = 6,$$

so folgt

$$C \sim 10^{-6} H^2 T \tag{51'}$$

Wenn $\frac{2\mu H}{kT} \gg 1$, so gibt offenbar die Größe C^{-1} ein Maß für die Zeit, welche nach plötzlicher Veränderung des Feldes zur Herstellung des neuen thermischen Gleichgewichtes erforderlich ist, und C gibt die ungefähre Größe der Frequenz der Wechselfelder, in denen (bis auf eine Phasenverschiebung) Mitfolgung der Magnetisierung stattfindet.

Die in derselben Weise durchführbare Berechnung der Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Umklappen von zwei Elektronen gibt Einstellungszeiten von derselben Größenordnung.

Wir berechnen jetzt die Wahrscheinlichkeit für die Umklappung eines Elektrons wegen der in den u_{kl} quadratischen Glieder. Wenn für ein Elektron m_k von -1 bis 1 wächst, so wird dann die entsprechende magnetische Energie $2\mu H$ entweder von einer elastischen Normalschwingung aufgenommen, deren $m_{\varphi j}$ bzw. $n_{\varphi j}$ mit 2 erhöht wird, oder von zwei Normalschwingungen, deren Quantenzahlen entweder beide um 1 steigen oder für die eine Normalschwingung um 1 steigt und für die andere um 1 abnimmt, wobei, wenn $\omega_{\varphi j}$ und $\omega_{\varphi' j'}$ die betreffenden Frequenzen sind,

$$\hbar(\omega_{\varphi j} - \omega_{\varphi' j'}) = 2\mu H. \tag{52}$$

Eben wegen dieser letzteren Prozesse, die wir im folgenden allein berücksichtigen, kann die quadratische Wechselwirkung eine Ü.-W. der Umklappung verursachen, die trotz der Kleinheit der u_{kl} gegen die r_{kl} unter Umständen größer ist, als die den linearen Gliedern entsprechende Ü.-W. Für die letztere kommen nämlich wesentlich nur bestimmte Eigenschwingungen zur Wirkung, deren Frequenzen überdies im allgemeinen relativ klein sind, während zu den anderen praktisch alle Eigenschwingungen beitragen.

Sind $m_{\varphi j}$, $m_{\varphi' j'}$ die anfänglichen Quantenzahlen der in Betracht kommenden Eigenschwingungen, so folgt für die entsprechende Ü.-W.:

$$\frac{2\pi^2}{\hbar}\int\int\sigma_{\varphi j}\,d\omega_{\varphi j}\,d\Omega_\varphi\int\frac{\sigma_{\varphi' j'}}{\hbar}\,d\Omega\,\varphi'\,\overline{|\chi^{kl}_{+1,\,-1;\,+1,\,+1;\,m_{\varphi j}+1;\,m_{\varphi j},\,m_{\varphi' j'}-1,\,m_{\varphi' j'}}|^2}, \quad (53)$$

wobei noch in bezug auf j, j' zu summieren und (52) zu berücksichtigen ist. Der Mittelwert in (53) bezieht sich auf alle Anfangszustände der in Betracht kommenden elastischen Schwingungen. Neben $m_{\varphi j}$, $m_{\varphi' j'}$ sind die Paare von Quantenzahlen $m_{\varphi j}$, $n_{\varphi' j'}$; $n_{\varphi j}$, $m_{\varphi' j'}$; $n_{\varphi j}$, $n_{\varphi' j'}$ zu berücksichtigen, und es folgt mit Anwendung der früher benutzten Näherung für die gesamte Wahrscheinlichkeit des Umklappens:

$$\frac{2\pi^2}{\hbar^2}\,\frac{V^2}{(2\pi v)^6}\left(\frac{\hbar}{4\pi K}\right)^2\int\int\int d\omega\,d\Omega\,d\Omega'\,\frac{e^{\frac{k\omega}{kT}}}{e^{\frac{k\omega}{kT}}-1}\cdot\frac{1}{e^{\frac{k\omega'}{kT}}-1}\,\omega\,\omega'$$

$$\cdot\,16\sin^2\frac{(k-l)\,\varphi}{2}\sin^2\frac{(k-l)\,\varphi'}{2}\sum_{xy}|\,(U_{klxy})_{+1,\,-1,\,+1,\,+1}|^2 \quad (54)$$

mit

$$\omega-\omega'=\frac{2\mu H}{\hbar}. \quad (54')$$

Für die Umklappung $m_k=+1\to m_k=-1$ erhält man einen ähnlichen Ausdruck, nur mit dem Unterschied, daß darin

$$\omega'-\omega=\frac{2\mu H}{\hbar}.$$

Wird jetzt nur das größte Glied im Ausdruck für U_{klxy} berücksichtigt, so folgt

$$\sum_{xy}|\,(U_{klxy})_{+1,\,-1,\,+1,\,+1}|^2=\frac{\overline{105^2}}{4}\,\frac{\mu^4}{r_{kl}^{14}}\,z_{kl}^2\,(x_{kl}^2+y_{kl}^2), \quad (55)$$

und im Durchschnitt für alle Richtungen von r_{kl}

$$\frac{735}{2}\,\frac{\mu^4}{r_{kl}^{10}}. \quad (55')$$

Wird ferner die Näherung

$$16\sin^2\frac{(k-l)\,\varphi}{2}\sin^2\frac{(k-l)\,\varphi'}{2}=[(k-l)\,\varphi]^2\,[(k-l)\,\varphi']^2$$

benutzt, so folgt durch Mittelung über alle φ_1, φ_2, φ_3; φ_1', φ_2', φ_3', welche die Bedingungen

$$\varphi_1^2+\varphi_2^2+\varphi_3^2=\left(\frac{a\omega}{v}\right)^2,\quad \varphi_1'^2+\varphi_2'^2+\varphi_3'^2=\left(\frac{a\omega'}{v}\right)^2$$

erfüllen:

$$16 \sin^2 \frac{(k-l)\varphi}{2} \sin^2 \frac{(k-l)\varphi'}{2} = \frac{1}{9} \frac{r_{kl}^4}{v^4} \omega^2 \omega'^2,$$

und für (54):

$$\frac{245}{192\pi^5} \frac{1}{\varrho^2 v^{10}} \left(\frac{\mu^2}{r_{kl}^3}\right)^2 e^{\frac{2\mu H}{kT}} \int_0^{\omega'_{\max} - \frac{2\mu H}{kT}} \frac{\omega^3 \omega'^3 e^{\frac{\hbar\omega'}{kT}} d\omega'}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)\left(e^{\frac{\hbar\omega'}{kT}} - 1\right)} \tag{56}$$

mit

$$\omega = \omega' + \frac{2\mu H}{kT}, \quad \omega'_{\max} = 2\pi \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{v}{a}.$$

Für hinreichend hohe Temperaturen kann der Nenner in (56) durch

$$\left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2 \omega\, \omega'$$

ersetzt werden. Mit $\mu = 10^{-20}$, $r_{kl} = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$, $v = 2 \cdot 10^5$, $\varrho = 2$, folgt dann für die Ü.-W.

$$C e^{\frac{2\mu H}{kT}}, \quad C \approx 10^2\, T^2.$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Umklappung $m_k = -1 \to m_k = 1$ ist bis auf den Faktor $e^{\frac{2\mu H}{kT}}$ durch (56) gegeben.

Die Ü.-W. wegen der quadratischen Glieder ist bei gewöhnlicher Temperatur größer als die wegen der linearen Glieder, wenn $H = 10^5$. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen trifft aber das Umgekehrte zu.

Herrn Prof. Dr. W. Pauli danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Aufnahme, die ich in seinem Institut gefunden habe. Ihm und den Herren Prof. O. Klein, Dr. R. Peierls und Dr. L. Landau danke ich für viele Diskussionen über diese Frage.

Der Rockefeller Foundation bin ich für die Gewährung eines Stipendiums, das mir den Aufenthalt in Zürich möglich gemacht hat, zu großem Dank verpflichtet.

Zürich, Physik. Inst. der Eidg. Techn. Hochschule, und *Upsala*, im April 1932.

Über den Einfluß störender Faktoren und der Temperatur auf die Flüssigkeitstropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit.

Von **L. D. Mahajan** in Patiala.

(Eingegangen am 22. August 1932.)

In früheren Arbeiten habe ich das allgemeine Verhalten flüssiger Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit[1]), ihre Beeinflussung durch das umgebende Medium[2]) und Wasser als brauchbare Flüssigkeit zur Bildung solcher Tropfen[3]) untersucht, sowie die Frage, wie sie sich länger erhalten[4]) und vergrößern lassen[5]). In der vorliegenden Arbeit habe ich nun die verschiedenen Faktoren untersucht, die, anstatt die Erscheinung zu fördern, die Bildung solcher Tropfen erschweren und diese, wenn sie überhaupt gebildet werden, instabil werden lassen. Darüber hinaus werden auch die verschiedenen Wirkungen der Temperatur eingehend untersucht.

Es fand sich, daß die folgenden Faktoren die Bildung solcher Tropfen stören:

1. Verunreinigungen an der Oberfläche der Mutterflüssigkeit.
2. Verunreinigungen in der Mutterflüssigkeit.
3. Verunreinigungen im umgebenden Medium.
4. Elektrische Aufladung.
5. Temperatur.

Alle diese Faktoren werden im folgenden eingehend untersucht und die entsprechenden Versuche gemacht, die zu einer Reihe von Ergebnissen führen.

Versuche und Diskussion ihrer Ergebnisse.

Beste Seifenlösung wurde frisch hergestellt [15%ige Boyssche Seifenlösung[6])] und mit der Bürettenmethode zur Bildung der primären und

---

[1]) J. B. Seth, C. Anand u. L. D. Mahajan, Phil. Mag. **7**, 247—253, 1929.
[2]) L. D. Mahajan, ebenda **10**, 383—386, 1930.
[3]) L. D. Mahajan, Nature **126**, 761, 1930; **127**, 70, 1931 (Berichtigung).
[4]) L. D. Mahajan, Phil. Mag. im Druck.
[5]) L. D. Mahajan, ebenda im Druck.
[6]) Boyssche Seifenlösung enthält 2,5% Natriumoleat und 25% Glycerin in destilliertem Wasser.

sekundären Tropfen auf derselben Flüssigkeitsoberfläche benutzt. Für andere Flüssigkeiten wurden auch die Methode des vibrierenden Behälters und die Spritzmethode versucht. Es wurden die folgenden Einflüsse gefunden:

1. Verunreinigungen an der Oberfläche der Mutterflüssigkeit. Verunreinigungen an der Oberfläche der Mutterflüssigkeit machen die Bildung flüssiger Tropfen an ihr unmöglich. Dafür sprechen die folgenden Versuche:

1. Feine Staubteilchen wurden auf die Oberfläche der Lösung gestäubt und dann ließ man dieselbe Lösung aus der Bürette austropfen. An der Oberfläche wurden keine flüssigen Tropfen gebildet.

2. In gleicher Weise wurde Lykopodiumpulver auf die Oberfläche gestäubt; es wurden gleichfalls keine Tropfen gebildet.

3. Die Oberfläche der Mutterflüssigkeit wurde mit öligem oder fettem Finger berührt, auch hier wurde die Tropfenbildung unmöglich.

4. Finden sich dieselben Verunreinigungen auf der Oberfläche der Mutterflüssigkeit, so beeinflussen sie in entsprechender Weise die sekundären Tropfen von Äther, Methylalkohol und Terpentin, die nach der Methode mit dem vibrierenden Gefäß hergestellt werden. Die Tropfen sind, wenn sie überhaupt entstehen, äußerst instabil.

2. Verunreinigungen in der Mutterflüssigkeit. Verunreinigungen in der Flüssigkeit erschweren die Bildung primärer und sekundärer Tropfen außerordentlich und die überhaupt gebildeten Tropfen sind sehr instabil und vergehen sofort. Dafür sprechen die folgenden Versuche:

1. Eine geringe Menge Lykopodiumpulver wurde mit der fallenden Flüssigkeit gemischt und die Bürettenmethode zur Bildung der primären Tropfen verwendet. Es wurden nur ganz wenige Tropfen gebildet, die sofort vergingen.

2. In gleicher Weise wurde Staub mit derselben Flüssigkeit gemischt, was zu demselben Ergebnis führte.

3. Es wurde etwas Staub mit Äther, Terpentin und Alkohol gemischt und jede dieser Flüssigkeiten im vibrierenden Gefäß auf die Bildung sekundärer Tropfen untersucht. Mit derartig verunreinigten Flüssigkeiten wurden keine sekundären Tropfen gebildet.

3. Verunreinigungen im umgebenden Medium. Verunreinigungen im umgebenden Medium verringern die Lebensdauer der flüssigen Tropfen, machen sie äußerst instabil und erschweren in einigen Fällen ihre Bildung

ganz außerordentlich. Zu diesem Punkt wurden die folgenden Versuche unternommen:

1. Eine kleine Menge feinen Staubes wurde an der Stelle in die Luft gestäubt, wo der Bürettenversuch für die primären und sekundären Tropfen mit der Seifenlösung angestellt wurde. War in der umgebenden Luft genügend Staub vorhanden, so hörte die Bildung der Tropfen auf.

2. Das gleiche Ergebnis lieferten Versuche mit Lykopodiumpulver.

3. Ferner ist es eine bekannte Tatsache, daß die Bildung von Wassertropfen durch Verspritzen oder Zerstäuben unmöglich ist, solange die umgebende Luft nicht staubfrei ist.

4. Elektrische Aufladung. Eine elektrische Aufladung macht die schwimmenden Tropfen sehr instabil.

1. Wurde ein positiv oder negativ elektrisch geladener Stab nahe an die schwimmenden Tropfen gebracht, so wurden sie sehr instabil, liefen zusammen und verschwanden alle auf einmal.

2. Der Effekt ist besonders stark, wenn ein negativ geladener Stab dazu benutzt wird.

5. Temperatur. Die Temperatur beeinflußt die verschiedenen Flüssigkeiten in verschiedener Weise. Es wurden die folgenden Erscheinungen an den verschiedenen Flüssigkeitsklassen untersucht:

1. Seifenlösungen: Wird die Temperatur der Seifenlösungen auf 60 bis 70° C gesteigert, so hört die Bildung primärer und sekundärer Tropfen auf. Ebenso wird bei der Erhitzung von Phenyllösung die Tropfenbildung fast unmöglich.

2. Wasser: Wird die Temperatur des Wassers auf etwa 70° C gesteigert, so bilden sich die Tropfen sehr leicht, aber ihre Größe nimmt ab.

3. Anorganische Substanzen und ihre Lösungen: Sie zeigen diese Erscheinung selbst bei sehr starker Erwärmung nicht.

4. Hoch viskose Flüssigkeiten: Sie zeigen diese Erscheinung selbst bei höchster Erhitzung nicht.

5. Leichte Flüssigkeiten: Terpentin, Alkohol und Petroleum zeigen bei keiner Temperatur unter ihrem Siedepunkt irgendeine nennenswerte Änderung in der Bildung ihrer Tropfen.

6. Öle und Fette: Wird die Temperatur von Ölen und Fetten gesteigert, so wird dadurch die Bildung von primären und sekundären Tropfen

sehr erleichtert; ihre Lebensdauer wächst zu ganz beträchtlichen Zeiten, selbst bis zu 5 Minuten an, ihre Größe nimmt dagegen ab. Das ergeben die folgenden, hierzu angestellten Versuche:

Tabelle 1.

Methoden: Die primären Tropfen werden durch Aufsaugen mit einem Stück Baumwolle, die sekundären durch Verspritzen gebildet.

Nr. der Beobachtung	Benutzte Substanz	Temperatur ° C	Verhalten der primären Tropfen	Verhalten der sekundären Tropfen
1	Paraffinwachs	21	fest	fest
		70	keine Bildung primärer Tropfen	keine Bildung sekundärer Tropfen
		90	Bildung sehr guter Primärtropfen Durchmesser etwa 5 mm Lebensdauer etwa 10 sec Geschwindigkeit sehr gering Zusammenlaufen verursacht zuweilen große Tropfen von 1,2 cm Durchmesser	keine Bildung sekundärer Tropfen
		120	Bildung primärer Tropfen Durchmesser etwa 4 mm Lebensdauer etwa 15 sec geringe Geschwindigkeit	Bildung sekundärer Tropfen Durchmesser etwa 0,5 bis 1 mm Lebensdauer etwa 2 min große Geschwindigkeit
		150	keine Bildung primärer Tropfen	Bildung winziger sekundärer Tropfen Durchmesser 0,2 bis 1 mm Lebensdauer etwa 5 min sehr große Geschwindigkeit
2	Bienenwachs	150	gleiches Verhalten	gleiches Verhalten
3	Stearin	22	fest	fest
		100	Bildung primärer Tropfen Durchmesser etwa 3 mm Lebensdauer etwa 1 bis 2 sec geringe Geschwindigkeit	keine Bildung sekundärer Tropfen
		150	keine Bildung primärer Tropfen	Bildung kleiner sekundärer Tropfen Durchmesser etwa 0,5 bis 2 mm Lebensdauer etwa 2 min große Geschwindigkeit

Nr. der Beobachtung	Benutzte Substanz	Temperatur ° C	Verhalten der primären Tropfen	Verhalten der sekundären Tropfen
4	Senföl	20	Bildung primärer Tropfen Durchmesser etwa 4 mm Lebensdauer etwa 2 sec fast stationär	keine Bildung sekundärer Tropfen
		80	Bildung von Tropfen Durchmesser etwa derselbe Lebensdauer etwa 10 sec geringe Geschwindigkeit	Bildung sekundärer Tropfen Durchmesser etwa 2 mm Lebensdauer etwa 2 min geringe Geschwindigkeit
		150	Bildung primärer Tropfen Durchmesser etwa 2 bis 3 mm Lebensdauer etwa 6 sec geringe Geschwindigkeit	sehr leichte Tropfenbildung Durchmesser etwa 1 bis 2 mm Lebensdauer etwa 4 min große Geschwindigkeit

Ebenso wurden Glycerin, Olivenöl, Anilin und Vegitable ghee untersucht und es fand sich, daß sie sich genau ebenso verhalten, wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Substanzen.

Diese Tabelle läßt klar erkennen, daß mit steigender Temperatur der fettigen oder öligen Substanzen die Größe der Tropfen abnimmt, aber ihre Lebensdauer und Geschwindigkeit zunehmen.

Ferner gehen aus Tabelle 1 die beiden folgenden wichtigen Tatsachen hervor:

1. Alle Fette und Öle bilden bei tiefen Temperaturen, oberhalb ihres Schmelzpunktes leicht primäre Tropfen.

2. Alle Fette und Öle bilden bei sehr hohen Temperaturen (sehr viel höher als ihr Schmelzpunkt) leicht sekundäre Tropfen.

Schlußfolgerungen.

Die gefundenen Ergebnisse bestätigen die Angaben über das allgemeine Verhalten der Erscheinung in einer meiner früheren Arbeiten[1]). Die Untersuchungen der Erscheinung werden fortgesetzt und bald veröffentlicht werden.

Patiala (Indien), Physics Laboratory, Mohindra College, 30. Juli 1932.

[1]) l. c. Anm. 1, S. 389.

Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Gebiet ihrer anomalen spezifischen Wärme.

Von **R. Pohlman** in Berlin.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1932.)

Es wird eine Sublimationsmethode angegeben, mit deren Hilfe sich auch aus leicht zerfallenden und hygroskopischen Salzen dünne Schichten herstellen lassen, und zwar gleich in der für Absorptionsmessungen optimalen Dicke. Die durch die Temperatur bedingte Oberflächenänderung solcher Kristallschichten wird eingehend untersucht und kann durch das Anwachsen der Mikrokristalle erklärt werden. Gemessen wird am Ammoniumchlorid, -bromid, -sulfat und -nitrat das Spektrum von 2,5 bis 9 μ bei Zimmertemperatur und bei — 80° C. Auch beim Ammoniumbromid und -nitrat konnten die noch fehlenden Banden bei 3,5 und 5,68 μ nachgewiesen werden. Die Isochromaten zeigen wieder die dem NH_4-Radikal typische Unstetigkeit, und zwar bei Temperaturen, die mit den aus der spezifischen Wärme bestimmten gut übereinstimmen. Ferner ließ sich beim Ammoniumsulfat auch die Unstetigkeit im SO_4-Radikal nachweisen. Aus einem Vergleich des Ammoniumchlorid und -bromid wird der wesentliche Einfluß des Anions aufgezeigt, das den Effekt in seiner Richtung umzukehren vermag. Die einzelnen Salze, z. B. das Ammoniumnitrat, weisen bei größerer Auflösung eine gewisse Feinstruktur auf, die sich in der Weise deuten läßt, daß sich mit großer Wahrscheinlichkeit die NH_4-Gruppen der Ammoniumsalze im rotierenden Zustand befinden.

Aus etlichen Arbeiten, die sich mit dem Verlauf der spezifischen Wärme der Ammoniumsalze befassen[1]), war ein anomaler Gang mit der Temperatur hervorgegangen. Eine Untersuchung der Kristallstruktur oberhalb und unterhalb der in Frage kommenden Temperatur hatte jedoch keine positiven Ergebnisse gezeigt[2]), so daß es nahe lag, eine eventuelle Umlagerung im Ammoniumradikal selber zu suchen. Hierzu schienen Messungen an den Eigenschwingungen des Radikals bei 3,2, 5,8 und 7 μ geeignet. In der Tat zeigte sich eine Änderung der Banden bei tiefer Temperatur gegenüber Zimmertemperatur[3]). Nach Messungen von Hettner und Simon[4]), die die Durchlässigkeit bei einer bestimmten Wellenlänge als Funktion der Temperatur darstellen (Isochromatenmethode), erfolgt nun diese Änderung keinesfalls stetig, sondern sprungweise, und zwar ziemlich genau bei der Temperatur, bei der auch der anomale Sprung der spezifischen Wärme stattfindet. Die Banden selber änderten sich hierbei weniger strukturell, als

[1]) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **44**, 1213, 1914; F. Simon, ebenda **68**, 263, 1922; F. Simon, Cl. v. Simson u. M. Ruhemann, ZS. f. phys. Chem. **129**, 339, 1927.

[2]) F. Simon u. Cl. v. Simson, Naturw. **14**, 880, 1926.

[3]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. **3**, 318, 1920.

[4]) G. Hettner u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 293, 1928.

hauptsächlich durch ein Schärferwerden und eine geringe Verschiebung nach langen oder kurzen Wellen.

Die Frage, ob im weiteren kurzwelligen Spektrum neue Linien auftauchen oder verschwinden, wurde durch L. Wilberg[1]) am Ammoniumchlorid dahin beantwortet, daß dies zwischen 1 und 16 μ nicht der Fall ist.

Die vorliegende Arbeit wurde nun zu dem Zweck unternommen, das Verhalten des Ammoniumradikals auch in anderen Verbindungen kennenzulernen, wobei nach dem Ergebnis von L. Wilberg das Intervall von 9 bis 16 μ unberücksichtigt bleiben konnte. Für die Messungen schien es ratsam, auch die spektrale Auflösung soweit als möglich zu steigern.

Gemessen wurden das Ammoniumbromid, das Ammoniumchlorid nochmals in seinen wesentlichen Banden mit verfeinerter Auflösung (siehe L. Wilberg l. c.), das Ammoniumsulfat und das Ammoniumnitrat von 2,8 bis 9,5 μ bei Zimmertemperatur und bei -80^0 C. Maßgebend bei der Auswahl der beiden ersteren Substanzen war, ein dem bereits bekannten Ammoniumchlorid möglichst ähnliches Salz zu untersuchen und dies noch einmal unter genau gleichen Bedingungen mit dem Ammoniumchlorid zu vergleichen. Für die beiden letzteren Substanzen kamen Salze mit ganz anders geartetem Anion in Betracht, von denen beim Sulfat wiederum Kation und Anion in ihrer Struktur sehr ähnlich sind, beim Nitrat verschieden. Auch trat der Umstand hinzu, daß bei diesen beiden Salzen die Eigenschwingungen des Anionradikals noch im betrachteten Spektralgebiet enthalten waren, beim Sulfat verhältnismäßig entfernt von der Eigenschwingung des Ammoniums, beim Nitrat nahe bei dieser.

Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie bei Hettner, Simon und L. Wilberg (l. c.), und es sei hier nur auf die an ihr angebrachten Verbesserungen eingegangen.

Die Abkühlung des Absorptionsrohres (Fig. 1*[2]) erfolgte dadurch, daß ein Luftstrom in flüssiger Luft vorgekühlt und dann durch das Absorptionsrohr geleitet wurde. Hierbei hatte sich bis dahin der unangenehme Zustand bemerkbar gemacht, daß das stark abgekühlte Rohr da, wo es mit der Zimmerluft in Berührung kam, nämlich an den Austrittsöffnungen der Kühlluft, zu starker Schneebildung neigte, so daß immer im Verlauf einer gewissen Zeit die Öffnungen zuwuchsen. Um diesem Übelstand abzuhelfen, wurden an Stelle der wärmeisolierenden Diaphragmen D_1 und D_2 leicht trichterförmig nach vorne auseinanderlaufende

[1]) Liselotte Wilberg, ZS. f. Phys. **64**, 304, 1930.

[2]) Siehe L. Wilberg (l. c.), ZS. f. Phys. **64**, 305ff, 1930. Die mit einem * versehenen Angaben beziehen sich auf die genannte Arbeit.

Kupferröhren eingesetzt. Diese wiederum waren vermittels gut isolierender Pertinaxringe in das eigentliche Absorptionsrohr hineingeschraubt und von einer Heizwicklung umgeben. Die neue Vorrichtung gestattete nun, das Rohr zwar selbst beliebig abzukühlen, die Austrittsdiaphragmen aber vermittels ihrer Isolation und Gegenheizung auf Zimmertemperatur zu halten, so daß damit ein Zuwachsen unmöglich gemacht wurde.

Ferner wurde die Drehung des Rohres *E* (Fig. 1*) (also die Kommutierung: Messung mit Schicht — ohne Schicht) nicht mehr wie früher an dem Rohre selbst vorgenommen, sondern durch eine mechanische Gegenzugvorrichtung vom Beobachtungsplatz aus, was eine wesentlich schnellere Folge der Einzelmessungen ermöglichte und Störungen durch ein Bewegen im Zimmer vermied. Die Anlage selber war so ausgebildet, daß stets nur ein reines Drehmoment zur Geltung kam, was eine Bewegung des ganzen Rohres nach Möglichkeit ausschaltete. Die aus Messing bestehende Trägerplatte *T* wurde durch eine stark in das Rohr *E* eingehämmerte Kupferplatte ersetzt, um einen unbedingten Wärmekontakt mit dem Widerstandsthermometer *Sp* zu gewährleisten. Das auch dann noch auftretende Temperaturgefälle wurde (s. unten) durch Rechnung eliminiert. Ferner erwies es sich als ratsam, vermittels einer in den Strahlengang eingeschalteten Prismen-Linsenvorrichtung und Lupe eine visuelle Beobachtungsmöglichkeit der Schicht selber während der Messung zu schaffen, über deren Zweckmäßigkeit unten Näheres gesagt sei.

Als wesentliche Verbesserung wurde außerdem das früher als Meßinstrument verwandte Mikroradiometer mit einem Hettnerschen Radiometer mit Steinsalzfenster vertauscht. Dies gestattete vermöge seiner kürzeren Schwingungsdauer und den trotzdem größeren Ausschlägen eine wesentlich sicherere und schnellere Messung[1]). Ausschläge von 5 bis 15 cm bei etwa 2 m Skalenabstand und Spaltbreiten von 0,05 bis 0,2 mm galten als normal. Die Messungen selbst erfolgten ausschließlich vermittels eines Spiegelspektrometers mit 60°-Flußspatprisma und Wadswortheinrichtung.

Die Herstellung der Schichten erfolgte im Gegensatz zu früheren Arbeiten durch Sublimation im Vakuum, wie sie bei Salzen zuerst von Pohl und Hilsch[2]) angewandt wurde. Die Ammoniumsalze zeigen nämlich beim Erhitzen eine starke Tendenz zum Zerfallen und außerdem ist das Ammonium-

[1]) Durch die gesamten erwähnten Neuerungen ließ sich die an einem Tag im Zusammenhang aufgenommene Meßreihe von 20 (L. Wilberg) auf 70 Meßpunkte steigern.

[2]) R. W. Pohl und R. Hilsch, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929.

nitrat verhältnismäßig hygroskopisch. Im Vakuum wird die Sublimation wesentlich beschleunigt, so daß man also in den meisten Fällen schon bei einer Sublimationstemperatur, die unter der Zerfallstemperatur liegt, eine annehmbare Sublimationsgeschwindigkeit erhält. In der Tat ließen sich so, auch in Übereinstimmung mit älteren chemischen Arbeiten[1]), die Salze bequem auf eine Flußspatplatte aufsublimieren. Bei jedem Salz wurde außerdem noch zur Kontrolle an einer derartig hergestellten Schicht eine chemische Analyse gemacht, die bestätigte, daß sich die gewünschte Substanz tatsächlich in reiner Form auf der Flußspatplatte befand. Der Gang der Schichtenherstellung war etwa folgender: In dem gläsernen Sublimationsrohr *S* (Fig. 1) befand sich auf dem Boden etwa eine Messerspitze voll der zu untersuchenden Substanz. Diese ließ sich entweder — bei tiefen Sublimationstemperaturen (NH_4NO_3) — vermittels eines daruntergestellten Wasserbades, bei hohen Temperaturen vermittels des gezeichneten Heiztiegels *T* erhitzen. Die Temperatur ließ sich jeweils an einem Thermometer *Th* ablesen und durch den ebenfalls kontrollierbaren Heizstrom regulieren. Das Rohr selber war mit einer Heizwicklung *H* umgeben, deren Temperatur vermittels eines anderen Stromkreises wiederum gerade so reguliert werden konnte, daß ein Ansublimieren der Wandungen vermieden wurde. Die Windungen waren so dicht gelegt, daß sie ein bequemes Hindurchsehen gestatteten, wodurch ein dauerndes Beobachten der Flußspatplatte *P* und eine ungefähre Dickenschätzung der auf ihr niedergeschlagenen Salzschicht ermöglicht wurde. Die Flußspatplatte selber befand sich gut eingebettet in dem massiven Kupferrahmen *R*, der in die starke Kupferstange *K* eingelassen war, die durch den Schliff *Schl* nach außen führte und in einem Konus endigte, auf den die Kühlplatte *Pl* aufgesetzt war. Zur Kühlung diente meistens ein Wasser-Eisgemisch. Auf diese Weise konnte die Temperatur der Flußspatplatte gut unter der ihrer Umgebung gehalten werden. Außerdem wurde durch die Anordnung der Vorteil erreicht, daß man während des Sublimationsvorganges vermittels des Schliffes *Schl* den Rahmen senkrecht zur Beobachtungsrichtung drehen konnte, um so visuell die Dicke der Schicht abzuschätzen. Diese Abschätzung kam jedoch im weiteren Verlauf nur für die ersten Probeschichten in Betracht, da es nachher gelang (s. unten), alle weiteren Schichten durch Rechnung eindeutig festzulegen. Die Sublimationsdauer wie die Sublimationstemperaturen waren bei den einzelnen Salzen außerordentlich verschieden, sie bewegten sich zwischen 10 Minuten und 5 Stunden und zwischen 60 und 300° C. Außerdem machte sich ein merklicher Einfluß des Druckes im Sublimationsgefäß bemerkbar, wobei sich herausstellte, daß gutes Vakuum keineswegs die günstigste Sublimationsbedingung war. Es zeigten sich nämlich, besonders auffallend am Ammoniumnitrat, bemerkenswerte Oberflächenerscheinungen, die geeignet sind, die Messungen in unübersichtlicher und schwer zu kontrollierender Weise zu fälschen; deshalb sei auf die wesentlichsten Punkte kurz eingegangen:

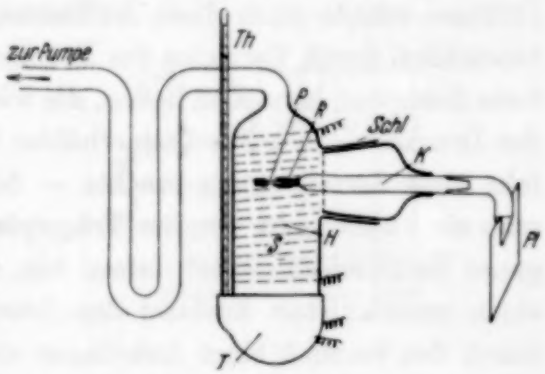


Fig. 1.

[1]) R. Reik, Monatshefte der Chemie, 1902, Heft 23, S. 1033.

Sublimiert man das Ammoniumnitrat bei etwa 10^{-5} mm, so gelingt dies in der Tat schon bei etwa 60° C. Auf der Flußspatplatte schlägt sich jedoch nicht etwa ein feiner kristalliner Niederschlag nieder, sondern es bildet sich auf ihr ein Zustand, der ganz den Eindruck einer Flüssigkeit macht, auch läßt sich der Niederschlag mechanisch ganz wie eine Flüssigkeit von der Platte entfernen. Es lag nun der Gedanke nahe, daß es sich bereits um ein Zerfallsprodukt handele, da der Zerfall sich nach

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$$

vollzieht, und daß sich auf der Platte eine wässerige Lösung von Ammoniumnitrat gebildet habe, zumal noch NH_4NO_3 sehr hygroskopisch ist. Aber erstens ließ sich durch intensive Ausfrier- und Trockenvorrichtungen nicht das geringste ändern, und zweitens ergab die Untersuchung einer solchen Schicht im Ultrarot an den Wasserbanden nicht die geringste Absorption. Drittens stände auch diese Auffassung im Widerspruch damit, daß sich tatsächlich durch Variation des Druckes und Hinaufgehen auf etwa 0,2 mm feste Schichten herstellen ließen, die wiederum bei noch größerer Steigerung des Druckes — und allerdings erhöhter Sublimationstemperatur, was die Gefahr eines Zerfalls näher brachte — derartig an Festigkeit gewannen, daß man sie kaum mehr von der Trägerplatte abzukratzen vermochte! Dieser ganze Sachverhalt deutet darauf hin, daß es sich bei dem ersten Fall um einen unterkühlten Zustand des Ammoniumnitrats handeln könne, was durch den Versuch eines Ankeimens eine gewisse Bestätigung fand, indem eine Probeschicht erst bei hohem Druck ansublimiert und dann im Hochvakuum weitersublimiert wurde. Hierbei zeigten sich statt der früheren Flüssigkeit große kristalline Gebilde.

Stellt man nun Schichten von der gewünschten Festigkeit, zugleich aber, um ein Zerfallen zu vermeiden, bei möglichst tiefer Sublimationstemperatur her, so zeigte sich bald, als die Messungen mit ihnen begonnen wurden, eine Inkonstanz in bezug auf ihre optische Durchlässigkeit, und zwar war die Absorption nach einmaliger Abkühlung der Schicht auf etwa — 90° wiederum bei Zimmertemperatur nicht mehr dieselbe wie vorher bei Zimmertemperatur, nach einer zweiten Abkühlung wieder anders und so fort, wobei sie, an einem Absorptionsmaximum gemessen, dauernd abnahm, an einem Absorptionsminimum dauernd zunahm, um sich in beiden Fällen einem Grenzwert zu nähern. Fig. 2a zeigt diesen Verlauf. Als Ordinate ist die Absorption in Prozenten aufgetragen, als Abszisse eine willkürliche, aber jedesmal gleiche Einheit, so daß zwischen je zwei Punkten in der Abszissenrichtung jeweils der Vorgang einer Abkühlung liegt.

Fig. 2b zeigt den eigentlichen Effekt, der gemessen werden sollte (also den Absorptionsunterschied bei tiefer und hoher Temperatur) in Abhängigkeit der „Alterung"; als Ordinate ist die Absorptionsdifferenz aufgetragen, während die Abszisse wieder in gleicher Weise wie oben geteilt ist. Beide Kurven streben angenähert dem Grenzwert Null zu, d. h. bei genügender „Alterung" ist die Absorption fast von der Temperatur unabhängig!

Dieser ganze, zunächst verblüffend erscheinende Sachverhalt konnte hingegen durch eingehende mikroskopische Beobachtungen eine Klärung finden. Zunächst tauchte das Problem auf, ob die Änderung der Schichten sich hauptsächlich während des Vorganges der Abkühlung, des Kaltseins, oder der Wiedererwärmung vollzieht, da man im ersten oder letzten Falle diese Störung durch die Reihenfolge der Messungen einfach hätte beseitigen

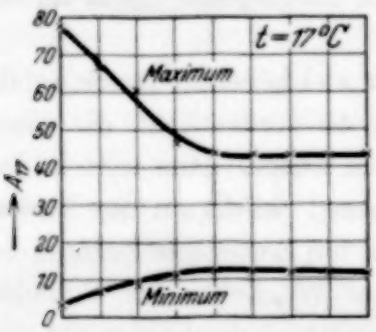


Fig. 2a.

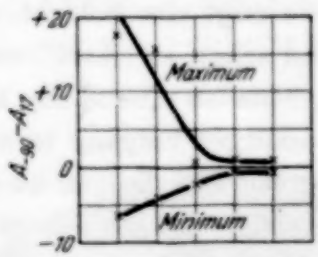


Fig. 2b.

können. Aus den Kurven hätte sich diese Frage nicht beantworten lassen, da sich beim Abkühlen die Absorption ja auch ohne Schichtänderung ändert und sich immer beide Effekte überlagern. Zur visuellen Beobachtung war es nötig, die Schichten während ihrer Abkühlung, Wiedererwärmung und endlich bei — 90° unter dem Mikroskop zu betrachten. Dies gelang in der Tat, indem die Schicht wie normal in das Absorptionsrohr eingebracht und durch den Nernstbrenner geeignet beleuchtet wurde. Vermittels eines guten optischen Systems und eines 90°-Prismas wurde dann ein reelles Bild der Schicht aus der Apparatur herausprojiziert und dieses durch ein Mikroskop betrachtet. Eine durch entsprechende Blenden erzielte Dunkelfeldbeleuchtung ließ auch feine Strukturänderungen deutlich erkennen.

Das *Ergebnis* der Beobachtungen war, daß beim Abkühlen oder Erwärmen sich Änderungen überhaupt kaum feststellen ließen, daß sie insgesamt fast ausschließlich während der Dauer des Kaltseins eintraten. Um zu veranschaulichen, welche Änderungen sich tatsächlich mit einer

solchen Schicht vollziehen, seien in Fig. 3 und 4 einige Mikroaufnahmen gezeigt, die in der Weise hergestellt wurden, daß zunächst eine frisch sublimierte Schicht photographiert wurde, und dann die gleiche Schicht wiederum bei Zimmertemperatur, nachdem sie eine etwa fünfstündige Abkühlung hinter sich hatte[1]). Fig. 3a zeigt eine Schicht, die nach dem oben Gesagten in hohem Vakuum sublimiert wurde, also sich in einer Art flüssigem Zustand befand. Es ist mit Absicht mitten durch das Gesichtsfeld mit einer sehr feinen Nadel ein Strich gezogen, um zu zeigen, daß nicht etwa die Bläschen allein auf der Trägerplatte die „Schicht" darstellen, sondern daß sie sich nur als Besonderheiten auf einer homogenen und fast völlig durchsichtigen Schichtunterlage befinden.

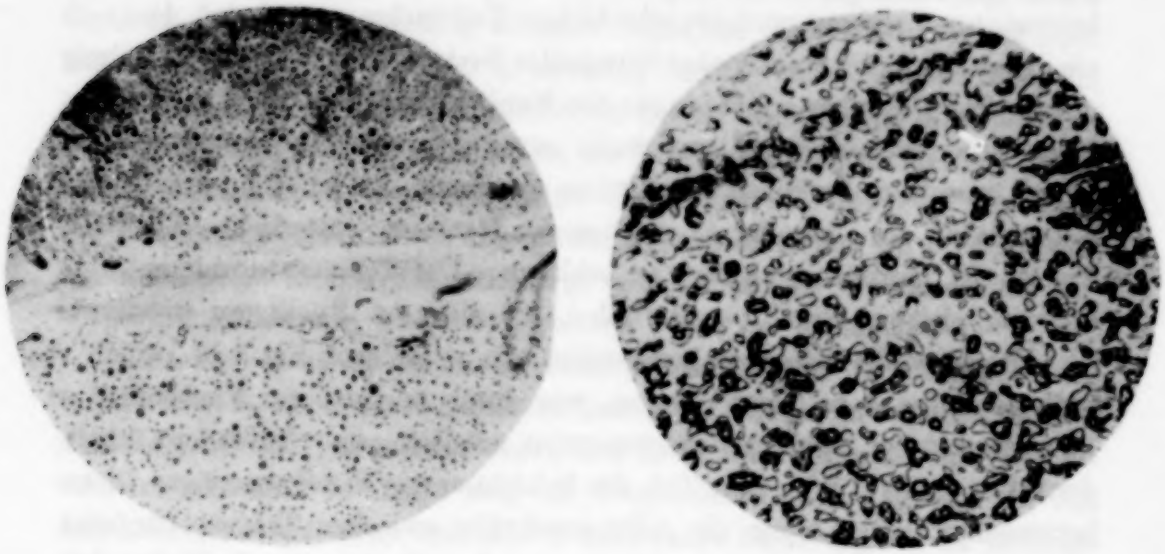
Fig. 3b stellt dieselbe Schicht nach $5^3/_4$ Stunden Abkühlung dar. Man erkennt deutlich, wie um die ehemaligen Bläschen oder Kerne herum sich die Schicht zusammengezogen hat und die Trägerplatte dafür an einigen Stellen frei geworden ist.

Fig. 4a zeigt eine Schicht, die bei sehr viel höherem Druck sublimiert wurde, und schon zu „hart" war, wie Fig. 4b verdeutlicht, die wiederum nach $5^1/_2$ Stunden Abkühlung aufgenommen wurde. Hier tritt in der Tat ein ganz analoger Vorgang in die Erscheinung: wiederum das Anwachsen der Korngröße[2]) — diesmal allerdings nicht um bestimmte Zentren herum, sondern ganz allgemein — und damit das Wegziehen der Schicht von anderen Stellen und Freiwerden der Trägerplatte; da die Schicht diesmal sehr viel härter war, bildete sie dementsprechend starke Risse und Sprünge.

Dieser Sachverhalt und etliche weitere ergänzende Beobachtungen lassen nun eine Deutung des oben angeführten Verhaltens zu. Teilt sich nämlich eine verhältnismäßig homogene Schicht im Verlauf der Beobachtung in diskrete Kristallhäufchen auf, so wird sich das für die optische Durchlässigkeit in der Weise bemerkbar machen, daß zunächst einmal die frei gewordenen Stellen für das dem Salz charakteristische Spektrum völlig verlorengehen. Es bleibt nur noch ein solcher betrachteter Kristallhaufen selber, der sich wiederum in zwei Zonen teilen läßt: eine Randzone, die in ihrer Dicke ungefähr der Dicke der ehemaligen Schicht entspricht, also für die Absorptionsmessung brauchbar ist, und eine innere Zone, die hierfür zu dick ist, also fast konstant absorbiert und sich wie ein „toter Körper" verhält. Man hat somit den Fall, daß anstatt der früheren Schicht, wo

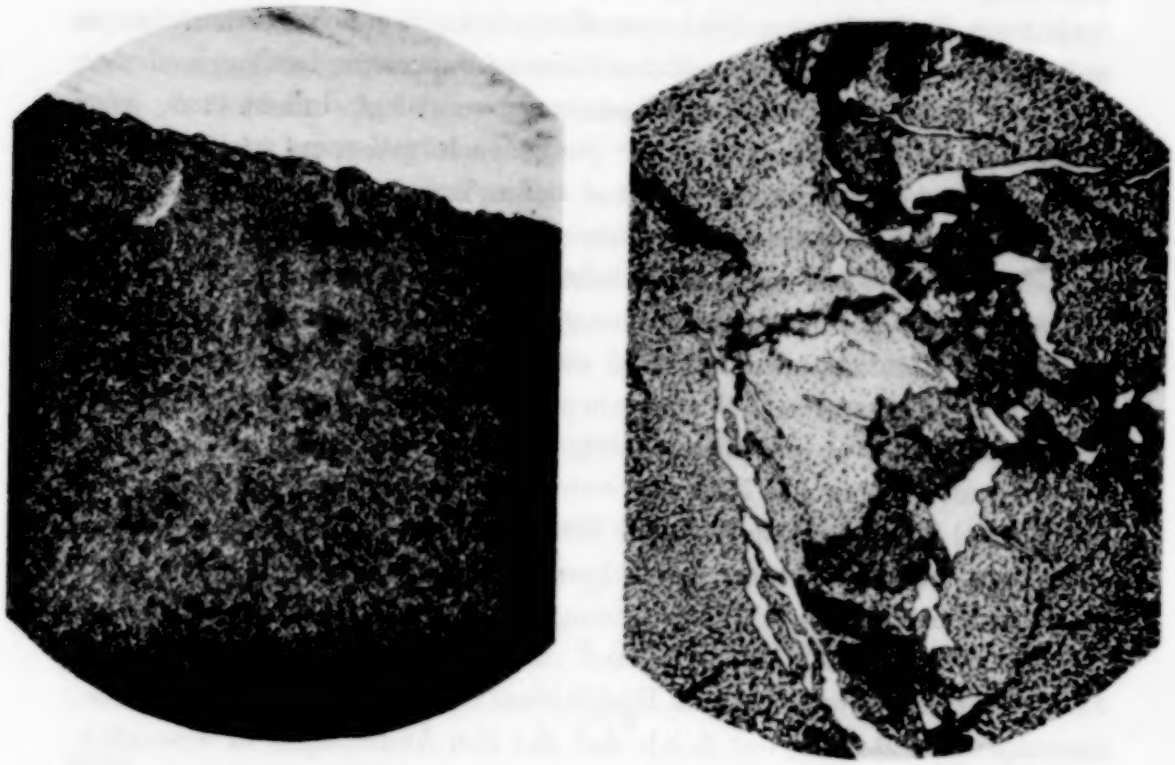
[1]) Diese Abkühlungsdauer entsprach ungefähr der nachher in Betracht kommenden Meßdauer bei tiefer Temperatur.

[2]) Dies ist eine ganz analoge Erscheinung, wie man sie auch beim Polarfirn findet, der, wenn er lange starker Kälte ausgesetzt ist, an Korngröße zunimmt.



a b

Fig. 3.



a b

Fig. 4.

jedes Flächenelement in gleicher Weise zum charakteristischen Spektrum beitrug, nunmehr nur noch ein sehr kleiner Teil wirksam erscheint, dem sich ein in der Intensität starker aber konstanter Verlauf der Intensitätsverteilung überlagert. Dies aber ergibt gerade den Funktionenverlauf der Fig. 2a. Das Spektrum muß sich mehr und mehr nivellieren, die Maxima müssen in ihrer Absorption abnehmen, die Minima zunehmen, bis jedes auf den Grenzwert zuläuft, der allein der Absorption der Randzone entspricht. Ebenfalls Fig. 2b ist hiermit zwangslos zu erklären: Die Temperaturabhängigkeit muß im gleichen Sinne verschwinden, als sich das Spektrum nivelliert.

Es galt somit Schichten herzustellen, die weder nach Fig. 3 zu „weich". noch nach Fig. 4 zu „hart" waren, was durch nochmaliges Variieren des Druckes und der Sublimationstemperatur möglich war. Außerdem führte der sehr gangbare Weg zum Ziel, die Schichten nur in sehr geringer Dicke herzustellen, indem dann die Adhäsionskräfte zwischen Trägerplatte und Schicht die Kohäsionskräfte innerhalb derselben überwogen. Dafür wurden dann zwei Schichten im Strahlengang hintereinandergeschaltet, indem sowohl die eigentliche Flußspatplatte als auch die zweite, als Schutzplatte gedachte, ansublimiert wurde. Es gelang in der Tat, auf diese Weise die Änderung in die Größenordnung von einem Prozent zurückzutreiben. Um auch noch diesen letzten Fehler zu eliminieren, wurde, nachdem das zu untersuchende Spektralintervall bei Zimmertemperatur durchmessen war, über das ganze Intervall ein Fixpunktsystem gelegt, indem etwa jeder fünfzehnte Punkt noch einmal der Reihe nach gemessen wurde. Dann nach erfolgter Abkühlung wurde bei tiefer Temperatur gleich mit dem Fixpunktsystem begonnen, um dann wiederum in normaler Weise das Spektrum bei tiefer Temperatur Punkt für Punkt aufzunehmen. Da die Aufnahmedauer des Fixpunktsystems ganz erheblich geringer war als diejenige der durchlaufenden Messung, eine Schichtänderung sich aber erst im Verlauf der gesamten Meßdauer von etwa 5 Stunden praktisch bemerkbar machte (s. oben), war es somit nur nötig, die im Zusammenhang gemessenen Kurven auf die über das Intervall verteilten Fixpunkte zu reduzieren. In der Tat fiel bei der Wärmemessung Fixpunktsystem und Kurve praktisch zusammen, während sich bei der Kältemessung zwischen beiden eine gegen das Ende hin zunehmende Abweichung bis zu 1,5% bemerkbar machte.

Ein Vergleich der bei hoher und tiefer Temperatur aufgenommenen Absorptionskurven ergab nun im Hinblick auf die Ergebnisse der Reflexionsmessungen von Reinkober (l. c.), daß bei ihm Änderungen in wesentlich stärkerem Maße auftraten — z. B. beim Ammoniumchlorid 100% überschritten —, als es in der Absorption auch nur angenähert der Fall war!

Dieser Umstand liegt im Wesen einer Absorptionsmessung selbst begründet, denn da bei verhältnismäßig dünnen Schichten die Absorption an einer Bande schon etwa 60 bis 80% erreicht, vermag sie sich auch nicht im entferntesten mehr um einen ähnlichen Betrag zu steigern. Dieser Sachverhalt legt nun den Gedanken nahe, die Messungen an Schichten optimaler Dicke vorzunehmen, die derartig zu bestimmen sei, daß eine Änderung des Extinktionskoeffizienten eine größtmögliche Änderung der prozentualen Durchlässigkeit hervorrufe, allerdings ohne Kenntnis des absoluten Extinktionskoeffizienten und der absoluten Dicke der Schicht.

Bedeutet etwa I_0 die in die Schicht eintretende, I_R die reflektierte und I_1 bzw. I_2 die hindurchgelassene Intensität, indem im folgenden immer durch den Index 1 der warme, durch den Index 2 der kalte Zustand charakterisiert sein soll, so ergibt sich die Gesamtintensität I als Summe von reflektierter, absorbierter und hindurchtretender Strahlung bei der Schichtdicke δ:

$$I = I_1 + I_0 (1 - e^{-h_1 \delta}) + I_R,$$
$$I = I_2 + I_0 (1 - e^{-h_2 \delta}) + I_R$$

(h = Extinktionskoeffizient).

Hierbei ist I_R als konstant und von der Schichttemperatur unabhängig angenommen, was bei der hier in Betracht kommenden Größenordnung, und da I_R klein gegen I_0 ist, mit hinreichender Genauigkeit geschehen kann. Außerdem liefert dieser Ansatz keine exakten Werte, da die Streuung in der Schicht keine Berücksichtigung findet, was aber bei den verhältnismäßig schon langen Wellen und dem $1/\lambda^4$-Gesetz in weitgehendem Maße gestattet ist, zumal die im Vakuum sublimierten Schichten bereits im Sichtbaren fast glasklar sind und eine derartige Homogenität aufweisen, daß sie die Farben dünner Blättchen zeigen.

Subtrahiert man nun die beiden Gleichungen und dividiert durch I_0, so folgt:

$$\frac{I_1 - I_2}{I_0} = e^{-h_1 \delta} - e^{-h_2 \delta}.$$

Differentiiert man diesen Ausdruck nach δ und setzt ihn gleich Null, so ergibt sich

$$h_2 e^{-h_2 \delta} = h_1 e^{-h_1 \delta},$$

oder wenn man noch zur Abkürzung die Effektgröße

$$\frac{h_2}{h_1} = \varepsilon$$

setzt,

$$\delta = \frac{\ln \varepsilon}{h_1 (\varepsilon - 1)}. \qquad (1)$$

Dies ist die gesuchte optimale Schichtdicke, in der jedoch h_1 und ε noch unbekannt sind.

Stellt man zu ihrer Auffindung unter bekannten Bedingungen eine beliebige Probeschicht her und beziehen sich die gestrichenen Größen auf dieselbe, so gilt

$$d_1' = \frac{J_1'}{J_0} = e^{-h_1 \delta'}, \tag{2a}$$

$$d_2' = \frac{J_2'}{J_0} = e^{-h_2 \delta'}, \tag{2b}$$

wenn d die Durchlässigkeit bedeuten soll. Durch Logarithmieren und Dividieren folgt für

$$\varepsilon = \frac{h_2}{h_1} = \frac{\ln d_2'}{\ln d_1'}$$

und endlich aus (1) vermittels (2a)

$$\delta = \frac{\delta' \ln \varepsilon}{\ln d_1' (1 - \varepsilon)}. \tag{3}$$

Hierin ist alles bekannt bis auf die Dicke der Probeschicht. Macht man jedoch die Annahme, daß die Schichtdicke der Sublimationsdauer D proportional ist, eine Annahme, die unter Zugrundelegung der Gültigkeit des Absorptionsgesetzes nachträglich geprüft wurde und mit hinreichender Genauigkeit erfüllt war, so läßt sich für (3) schreiben

$$D = \frac{D' \ln \varepsilon}{\ln d_1' (1 - \varepsilon)},$$

wodurch gleich die zur Herstellung einer optimalen Schicht erforderliche Sublimationsdauer gegeben ist.

Um endlich noch einen unter Umständen beträchtlichen Fehler in der Temperaturbestimmung zu beseitigen, gingen den einzelnen Versuchen einige Spezialmessungen voraus. Reinkober (l. c.) hatte nämlich bei seinen Reflexionsmessungen gefunden, daß die reflektierte Energie einen anderen Betrag aufweist, je nachdem, ob er seine Strahlungsquelle scharf oder diffus auf die gepreßten Ammoniumsalzplatten abbildet. Diesen Vorgang deutet er direkt als die Temperaturabhängigkeit der Reflexion, indem aus seinen Messungen bei scharfer Abbildung und demnach konzentriert auffallender Strahlung die Oberflächentemperatur etwa 80 bis 90° C, bei diffuser Strahlung etwa 40 bis 50° C betragen soll. Da in dem hier vorliegenden Falle eine ähnliche, wenn auch nicht so krasse Fälschung

der Temperaturangabe durch die auffallende Strahlung im Bereich der Möglichkeit lag, wurde zur Bestimmung dieses Fehlers in eine Probeplatte von hinten in die aufsublimierte Schicht hinein ein Thermoelement gekittet, und auf diese Weise die Schichttemperatur mit und ohne Bestrahlung gemessen. Es ergab sich für den langwelligen Teil der Strahlung von 3 μ an eine Differenz von 0,6°, indem so justiert war, daß keine scharfe Abbildung auf der Schicht entstand, sondern dieselbe in ihrer vollen Ausdehnung von der Strahlung durchsetzt wurde.

Bei der Isothermenmethode spielen diese Größenordnungen überhaupt keine Rolle, da man ohnehin weit genug von der Umlagerungstemperatur entfernt mißt, bei der Isochromatenmethode ist der Betrag dieser „Schwankungstemperatur" von gleicher Größenordnung der Temperaturbestimmung überhaupt.

Der Fehler ferner, der dadurch entsteht, daß bei fallender Temperatur das Widerstandsthermometer stets eine etwas zu tiefe, bei steigender Temperatur hingegen eine etwas zu hohe Temperatur angibt, da es infolge des bestehenden Temperaturgefälles zwischen Thermometer und Schicht dem Vorgang etwas vorauseilt, wurde ebenfalls durch entsprechende Messungen vorher bestimmt und bei Zeichnung der Isochromaten berücksichtigt.

Der eigentliche *Verlauf der Messungen* spielte sich bei Aufnahme der *Isothermen* in der Weise ab, daß eine durch das Mikroskop geprüfte und einwandfrei befundene Schicht mit ihrer Trägerplatte in die Apparatur eingekittet wurde. Dann erfolgte die eigentliche Messung bei Zimmertemperatur über das beabsichtigte Spektralintervall, indem die Spaltbreite der gewünschten Auflösung entsprechend gewählt wurde und auf das Spaltintervall normalerweise $1^1/_2$ bis 2 Meßpunkte entfielen. Nach Vollendung erfolgte die Aufnahme des oben bereits erwähnten Fixpunktsystems und hierauf die Abkühlung auf etwa — 80° C, die etwa 20 Minuten in Anspruch nahm, worauf nach erneuter Messung des Fixpunktsystems wiederum genau wie bei Zimmertemperatur das Spektralintervall durchmessen wurde. Die Dauer der Gesamtmessung (warm und kalt) betrug etwa 11 Stunden (je 5 Stunden plus Abkühlung und Montage), wobei der Verbrauch an flüssiger Luft sich auf etwa 1 Liter/Std. belief, der Verbrauch an komprimierter Luft auf etwa 0,5 m³/Std. Die Regulierung und Kontrolle der Temperatur vermittels Widerstandsthermometer und Wheatstonescher Brücke erfolgte vom Platze aus. Ein Siemensinstrument gestattete den Strom für den Nernstbrenner auf 1% konstant zu halten.

Ging die Kältemessung nunmehr zu Ende, so erfolgte die Wiedererwärmung auf die Weise, daß bei stets gleich bleibender Luftströmung die um das Absorptionsrohr gelegte Heizwickelung in Betrieb gesetzt und so das Rohr wieder auf Zimmertemperatur gebracht wurde. Dann erst wurde die Kühlluft abgestellt, da ein vorzeitiges Abstellen das sofortige Eindringen der Zimmerfeuchtigkeit und die Vernichtung der Schicht zur Folge gehabt hätte. Nach erreichter Zimmertemperatur wurde wiederum das Fixpunktsystem durchmessen, um (s. oben) die eventuelle Korrektur vornehmen zu können.

Waren zwei derartige Isothermen ausgewertet, so erfolgte die Aufnahme der *Isochromaten*, indem die Wellenlänge der größten Temperaturänderung bestimmt, für sie ε berechnet wurde und hieraus die Sublimationsdauer für eine optimale Schicht. Diese wurde wiederum in den Strahlengang gebracht, die entsprechende Wellenlänge am Spektrometer eingestellt und die Kühlung sehr langsam in Gang gebracht, um nunmehr die Durchlässigkeit als Funktion der Temperatur aufzunehmen.

War auf diese Weise der Temperaturverlauf der Durchlässigkeit bis auf etwa -80^{0} C aufgenommen, so wurde die Luftströmung konstant gelassen und nunmehr durch langsam verstärktes Gegenheizen die Temperatur wieder in gleicher Weise bis auf Zimmertemperatur gesteigert. Die abwärts (Kreuze) und aufwärts (Kreise) gemessenen Kurven ließen sich dann — mit Ausnahme vom Ammoniumnitrat (s. unten) — gut zur Deckung bringen.

Ergebnisse. Der spektrale Charakter der vier gemessenen Salze, Ammoniumchlorid, -bromid, -sulfat und -nitrat, zerfällt in zwei Gruppen: Die die beiden ersteren enthaltende rührt her von Salzen mit einfachem Anion und zeigt verhältnismäßig intensive und scharfe Banden; die zweite Gruppe, der Salze mit zusammengesetztem Anion dagegen, weist mehr breit ausladende und weniger intensive Banden auf. An dieses Verhalten schloß sich die Meßtechnik an, indem bei der ersten Gruppe nur die Banden selbst gemessen wurden, dafür aber mit der doppelten Auflösung, als es bei der zweiten möglich war, bei der dann das ganze Spektralintervall von 2,8 bis 9,5 μ gleichmäßig durchmessen wurde. Dieser Umstand ermöglichte auch bei den beiden letzteren Salzen eine zusammenfassende Darstellung des gemessenen Spektrums durch Umrechnen auf ein und dieselbe Schichtdicke (Fig. 9 und 12), wobei wieder das Absorptionsgesetz als gültig angenommen wurde, das aber nach dem bereits oben Gesagten mit hinreichender Genauigkeit erfüllt war. Die durchgehenden Messungen liefern einen Beitrag zur Feststellung der dem Ammoniumradikal entsprechenden Eigen-

frequenzen. In der Tat ließ sich auch beim Ammoniumnitrat die erwartete aber bislang nicht gefundene Eigenschwingung bei 5,68 μ nachweisen (Fig. 12), die offenbar wegen ihrer geringen Intensität den Reflexionsmessungen entgangen war. Beim Ammoniumsulfat zeigt sich hingegen an der gleichen Stelle, wo Reinkober[1]) aus einer schwachen Erhebung in der Reflexion die Existenz der Bande zu entnehmen glaubte, merkwürdigerweise keine derartige Erhebung (Fig. 9). Die von Reinkober an den Ammoniumhalogeniden gemessene Bande bei 4,25 μ[2]) scheint nach den vorliegenden Messungen nunmehr ebenfalls dem Ammoniumradikal eindeutig zugeordnet werden zu müssen. Sie zeigt sich in guter Übereinstimmung auch beim Ammoniumsulfat und -nitrat, desgleichen die Bande bei 3,5 μ, die ergänzend zu den Messungen von Reinkober[2]) an allen vier Salzen in guter Übereinstimmung an fast der gleichen Stelle auftritt.

Zur Diskussion der einzelnen Substanzen sei gleich das Chlorid und Bromid in Vergleich gestellt (Fig. 5 bis 8). Das Ammoniumchlorid weicht von den Messungen von L. Wilberg (l. c.) im ganzen nur unerheblich ab (Fig. 5) Die vergrößerte Feinauflösung förderte Einzelheiten in stärkerem Maße zu Tage und die Doppelbande bei 3,2 μ ließ sich tiefer auflösen, wobei das langwellige Maximum sich als schwächer erwies als das kurzwellige (vgl. hierzu L. Wilberg). Hierdurch erhält die Bande eine ganz analoge Struktur der entsprechenden Bande des Bromids und Nitrats. An den Anstieg- und Abfallseiten zeigt sich außerdem eine gewisse Feinstruktur, über deren Bedeutung unten Näheres gesagt sei. Die Temperaturänderung (Kreuze entsprechen immer Zimmertemperatur, Kreise — 80° C) ist hier ebenfalls bei beiden Substanzen verhältnismäßig gering. Sehr viel stärker hingegen erweist sie sich an der bei den Ammoniumhalogeniden intensiv ausgeprägten 5,7 μ-Bande (Fig. 5b und 6b), die bei beiden Salzen wiederum eine große Ähnlichkeit zeigt; bei sinkender Temperatur tritt ein wesentliches Intensiverwerden und eine merkliche Verschiebung nach kurzen Wellen ein. Die beiden Banden bei 7,1 μ (Fig. 5c und 6c) sind bei Zimmertemperatur einander wiederum sehr ähnlich, weichen aber bei sinkender Temperatur *äußerst charakteristisch* voneinander ab: Während die Bande des Chlorids intensiver wird, sich nach langen Wellen verschiebt und die Struktur bei 7,02 μ verschwindet, nimmt die Bande des Bromids an Intensität ab, verschiebt sich nach kurzen Wellen, und die Struktur bei 6,98 μ tritt wesentlich hervor. In allem also ein vollkommen komplementäres Verhalten! Dem entspricht in der Tat völlig die thermische Ausdehnung beider Salze: Das Ammonium-

[1]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. **3**, 1, 1920.
[2]) O. Reinkober, ebenda **5**, 192, 1921.

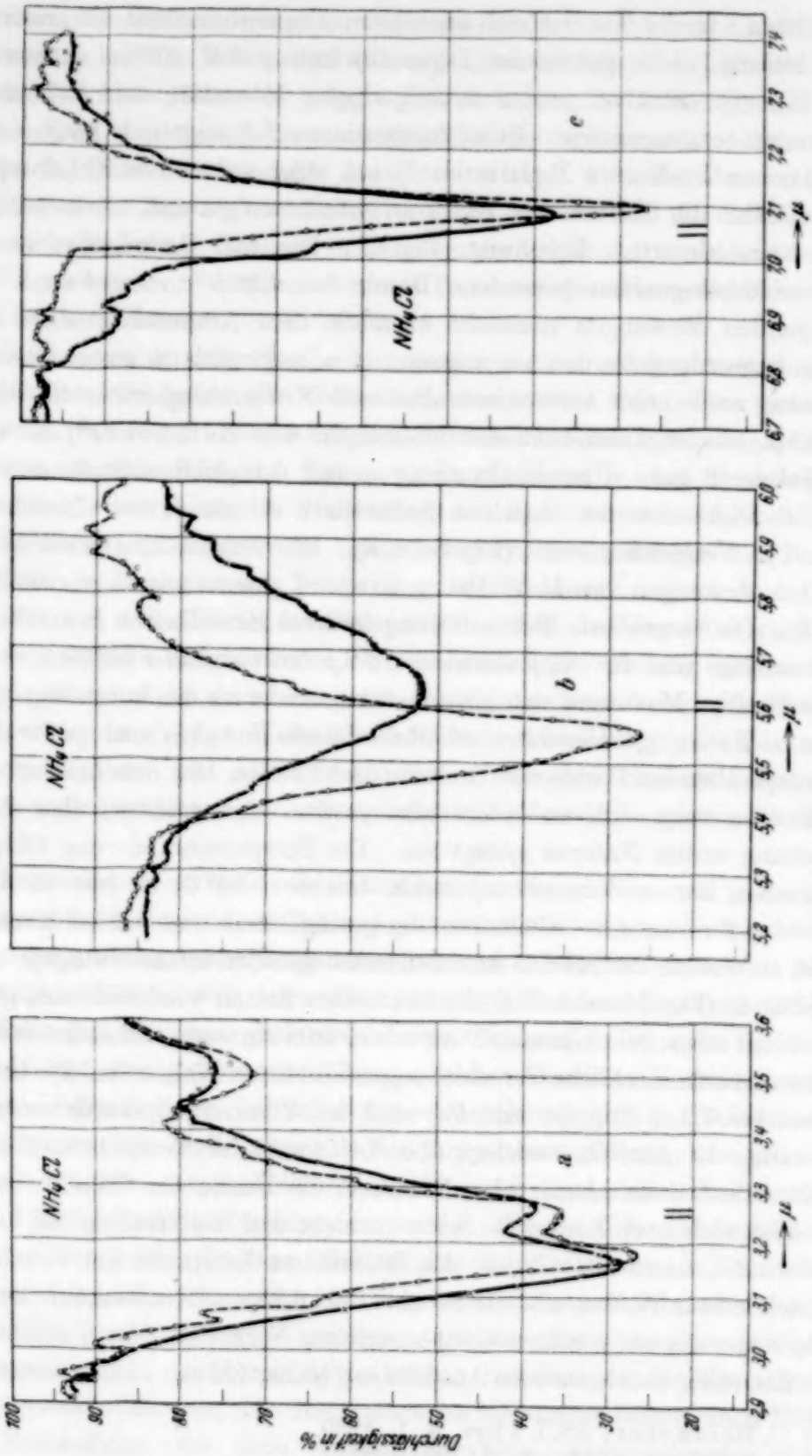


Fig. 5. (× entspricht Zimmertemperatur, ○ — 80° C.)

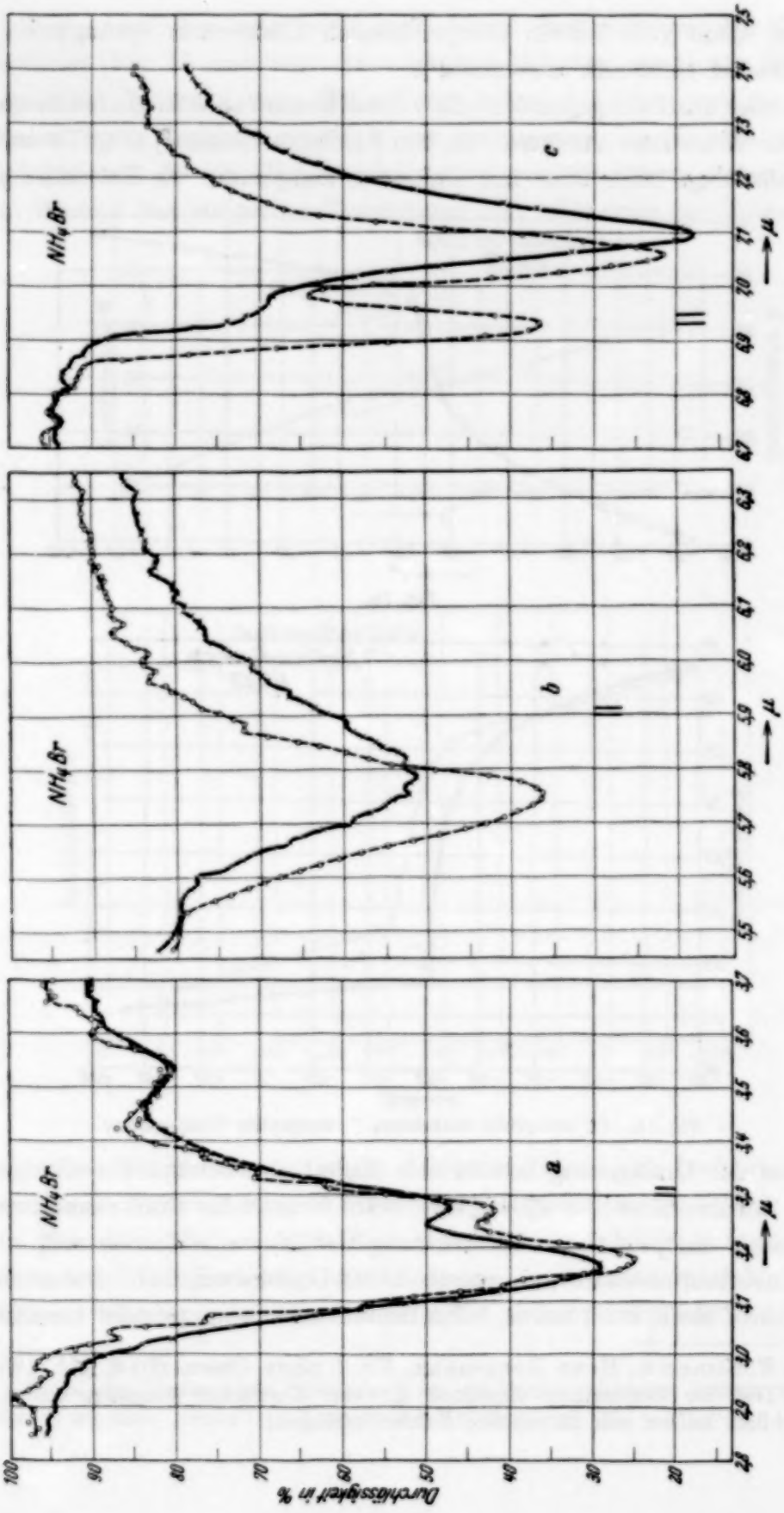


Fig. 6.

chlorid dehnt sich bei der entsprechenden Temperatur sprungweise aus, das Bromid zieht sich zusammen[1]).

Dieser durchaus gegensätzliche Verlauf kommt auch in den Isochromaten in jeder Weise zum Ausdruck. In den 5 μ-Isochromaten[2]) (Fig. 7a und 8a) fällt allerdings beide Male mit sinkender Temperatur die Durchlässigkeit,

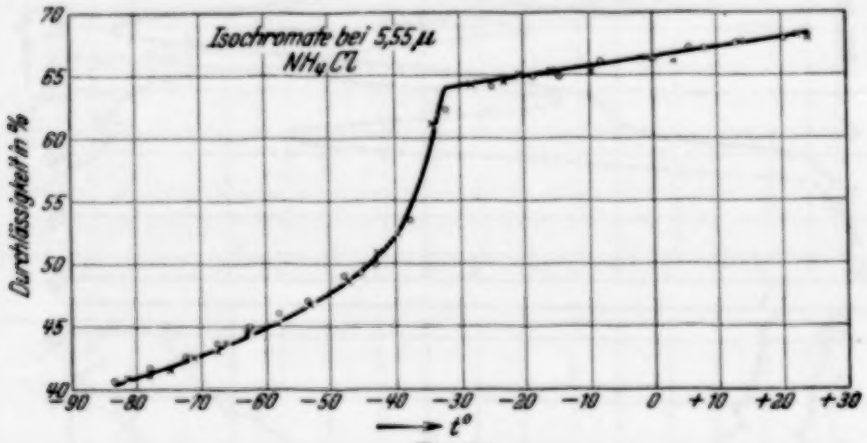


Fig. 7a.

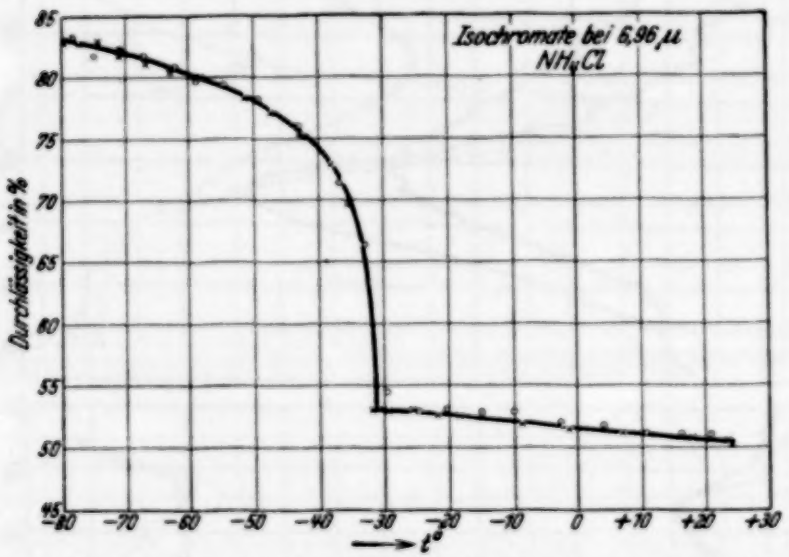


Fig. 7b. (× entspricht sinkender, ○ steigender Temperatur.)

der von der Umlagerung herrührende Anteil aber wirkt beim Chlorid im Sinne abnehmender Durchlässigkeit, beim Bromid im Sinne zunehmender (was auch die punktierte Verlängerung der Kurve andeuten soll). Der Kurvenverlauf oberhalb und unterhalb des Umlagerungsbereiches erscheint also beim Chlorid nach unten, beim Bromid nach oben parallel verschoben.

[1]) F. Simon u. Rose Bergmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **8**, 255, 1930.

[2]) Die der Benennung einzelner Kurven dienenden Angaben sollen der Einfachheit halber nur in runden Zahlen erfolgen.

Weit deutlicher zeigt sich noch dieser Gegensatz an den 7 μ-Isochromaten (Fig. 7b und 8b): Sie verhalten sich fast genau wie Bild und Spiegelbild. Während beim Chlorid mit fallender Temperatur die Kurve zunächst linear langsam ansteigt, um sprungweise im Sinne steigender Durchlässigkeit die alte Neigung wieder zu gewinnen, tritt dieser Verlauf beim Bromid mit steigender Temperatur ein; oder auch bei Betrachtung

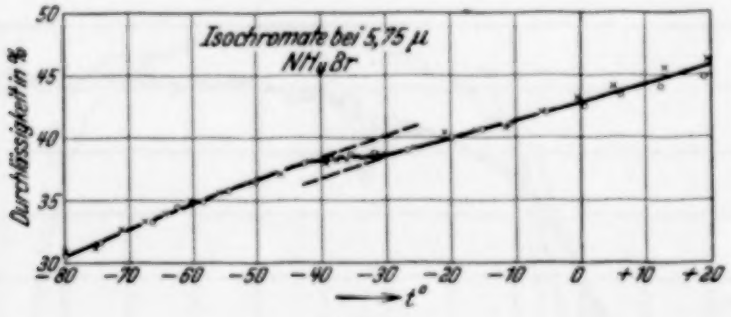


Fig. 8a.

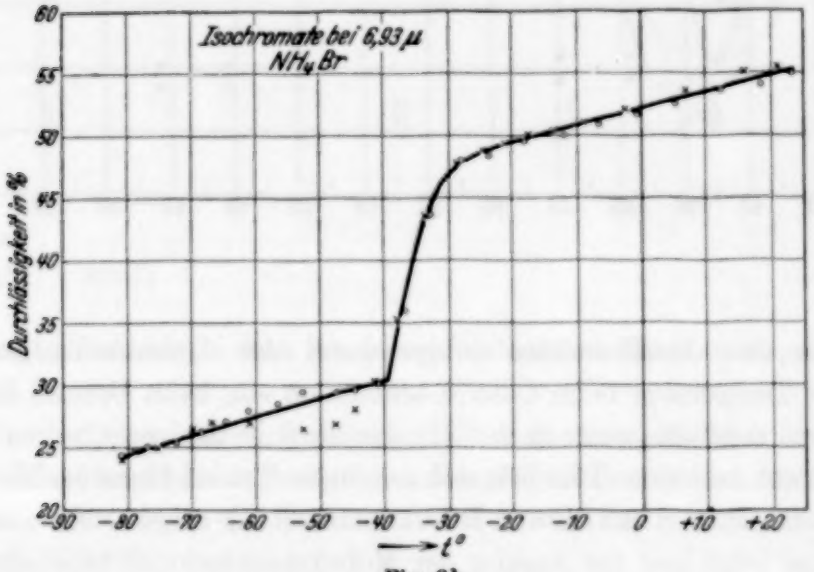


Fig. 8b.

im gleichen Temperatursinn ergibt sich beim Chlorid eine Steigerung, beim Bromid eine Verminderung der Durchlässigkeit, indem der scharfe Sprung beim Chlorid zu Beginn, beim Bromid am Ende des Umlagerungsbereiches stattfindet. Die Berechtigung, die Bromidisochromate tatsächlich so zu zeichnen, wie dies geschehen ist[1]), ergibt sich vornehmlich aus der Be-

[1]) Da die Meßpunkte hier nicht so eindeutig erkennen lassen wie beim Chlorid, wo eine „Ecke" und wo eine „Krümmung" ist.

trachtung der spezifischen Wärme. Nach Messungen von Simon, Cl. v. Simson und Ruhemann[1]) liegt das Maximum der von der Umlagerung herrührenden spezifischen Wärme beim Ammoniumchlorid bei — 30,4° C, was mit der Isochromate innerhalb der Fehlergrenze gute Übereinstimmung aufweist, beim Ammoniumbromid bei — 38° C, was bei der oben angegebenen Deutung mit der Bromidisochromate ebenfalls in vollstem Einklang steht.

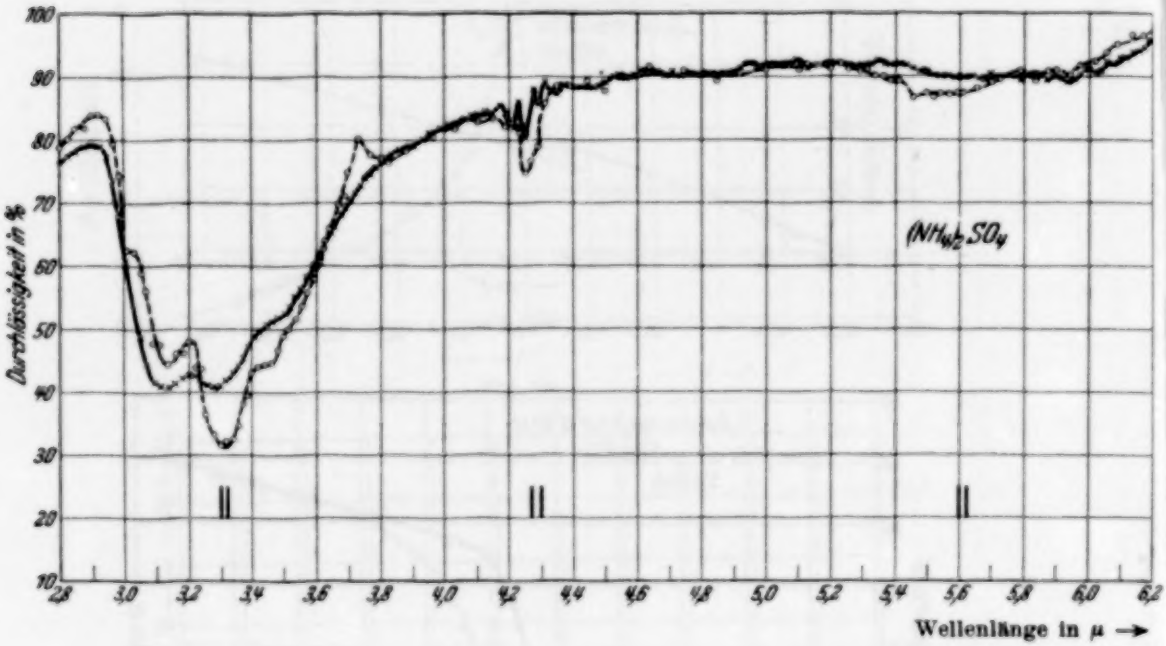


Fig. 9. (× entspricht

Setzt nun den Isochromaten entsprechend der Quantenübergang mit steigender Temperatur beim Chlorid allmählich ein, beim Bromid hingegen plötzlich, so muß dies auch in der Art des Verlaufs der spezifischen Wärme zum Ausdruck kommen. Dies läßt sich nun in der Tat an Hand der Messungen von Simon, Cl. v. Simson und Ruhemann (l. c.) zeigen. Mit steigender Temperatur setzt hier der Anstieg der Molwärmen beim Chlorid allmählich ein, beim Bromid hingegen plötzlich[2]).

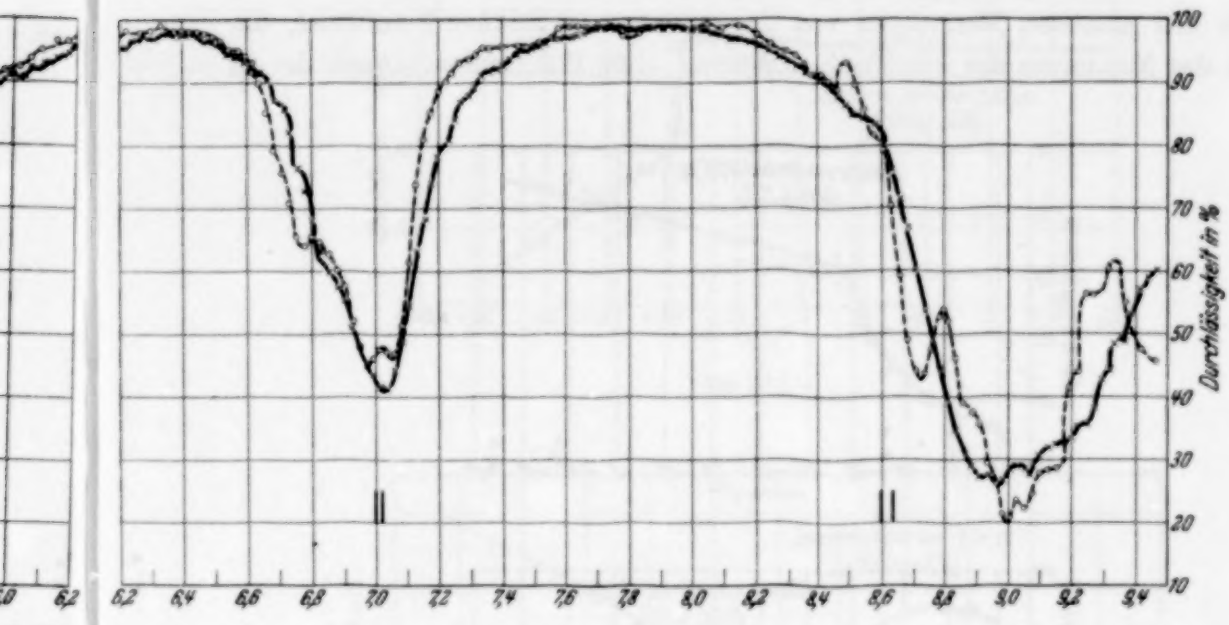
Vergleicht man ferner die beiden 7 μ-Isothermen miteinander (Fig. 5c und 6c), so zeigt sich, wie bereits oben erwähnt, beim Bromid ein deutliches Hervortreten, beim Chlorid ein Verschwinden einer Eigenfrequemz. Hieraus

---

[1]) F. Simon, Cl. v. Simson, M. Ruhemann, ZS. f. phys. Chem. **129**, 344, 1927.

[2]) Die in der genannten Arbeit publizierten Kurven bringen das Charakteristische des Anstieges bei weitem nicht so zum Ausdruck, wie es den beigefügten tabellarischen Werten entspricht.

folgt, daß bei fallender Temperatur das Bromid in einen Zustand geringerer, das Chlorid in einen Zustand höherer Symmetrie übergeht, und dies läßt in der Tat auch das Verhalten der spezifischen Volumina plausibel erscheinen. Aus den Kurven der Längenänderung von Simon und R. Bergmann (l. c.) geht nämlich unmittelbar hervor, daß bei tiefen Temperaturen in der Tat das Chlorid ein kleineres, das Bromid hingegen ein größeres



Zimmertemperatur, ○ — 80° C.)

Volumen besitzt, als es dem normalen Verlauf bei Zimmertemperatur entsprechen würde.

Schon an Hand dieser Tatsachen läßt sich sagen, daß das Ammoniumradikal keineswegs allein den ganzen Vorgang eindeutig bestimmt, sondern daß das Anion einen erheblichen Einfluß ausübt: es vermag den Verlauf in seiner Richtung umzukehren!

Um die Frage zu beantworten, wie sich ein in der Struktur ähnliches Anion bei der Umlagerung verhält, wurde das Ammoniumsulfat untersucht. Die Fig 9 zeigt sein Spektrum. Über die Banden in ihrer Korrespondenz zu denen der anderen Ammoniumverbindungen wurde bereits oben Näheres gesagt. — Zunächst sei auf die an der Ammoniumbande bei 7 μ aufgenommenen Isochromaten eingegangen (Fig. 10a und 10b). Dieselben zeigen wieder deutlich den Effekt, und zwar in ihrem Verlauf typisch den vom Ammoniumchlorid: bei fallender Temperatur zunächst ein linearer Verlauf, der sich sprungweise ändert, um hernach asymptotisch die alte Neigung

wieder zu gewinnen. Fig. 10b entspricht dem gleichen Vorgang von Fig. 10a, nur an der langwelligen Seite der Bande, wo, der Isotherme entsprechend, die Durchlässigkeit steigt. Die Kurve stimmt im ganzen mit der von Hettner und Simon gemessenen[1]) gut überein, ist der verbesserten Apparatur entsprechend genauer und gibt auch die Umlagerungstemperatur besser wieder. Für dieselbe ergibt sich aus beiden Isochromaten etwa der Wert — 49,5° C, der innerhalb der Fehlergrenze gute Übereinstimmung mit den neuesten Messungen von Crenshaw und Ritter[2]) aufweist, die für das Maximum der spezifischen Wärme — 50,7° C fanden. Auch der in

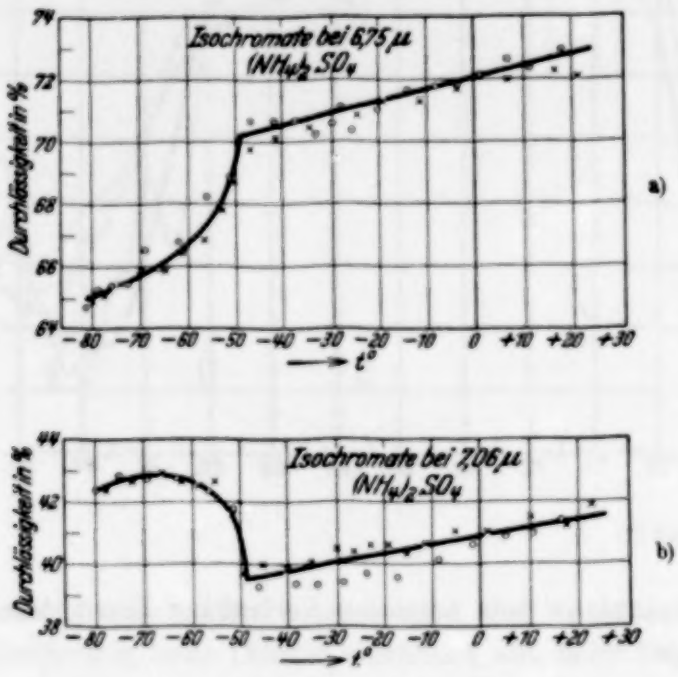


Fig. 10.

dieser Arbeit gefundene Verlauf der spezifischen Wärme zeigt mit steigender Temperatur genau die gleiche Art des Anstiegs wie beim Ammoniumchlorid, was tatsächlich der bereits oben angeführten analogen Form der Isochromaten entspricht.

Von deutlich anderem Charakter sind hingegen die beiden an der kurz- und langwelligen Seite der 9 μ-Bande aufgenommenen Isochromaten

---

[1]) G. Hettner u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 293, 1928.

[2]) J. L. Crenshaw u. I. Ritter, ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 143—152, 1932. Diese Arbeit ist im Augenblick der Niederschrift noch nicht publiziert und wurde im Korrekturabzug freundlichst zur Verfügung gestellt.

(Fig. 11a und 11b)[1]). Diese Bande entspricht der Eigenschwingung des SO_4-Radikals, und an ihr aufgenommene Isochromaten mußten einen Einblick gewähren in das Verhalten des in diesem Falle dem NH_4^+ strukturähnlichen Anions im Umlagerungsgebiet. Tatsächlich zeigt sich auch hier die gleiche Erscheinung wie beim NH_4^+, indem sich also auch im SO_4-

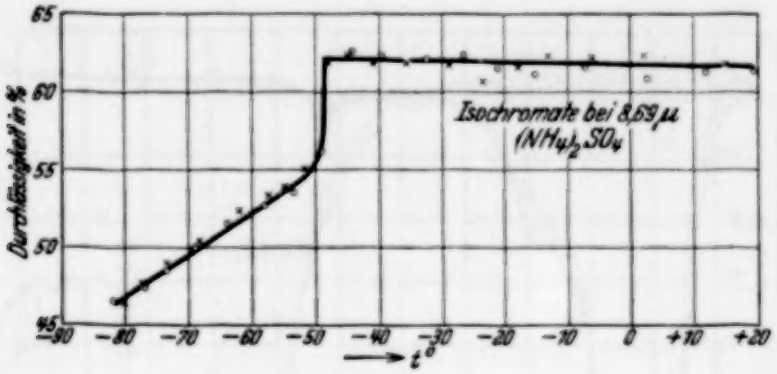


Fig. 11a.

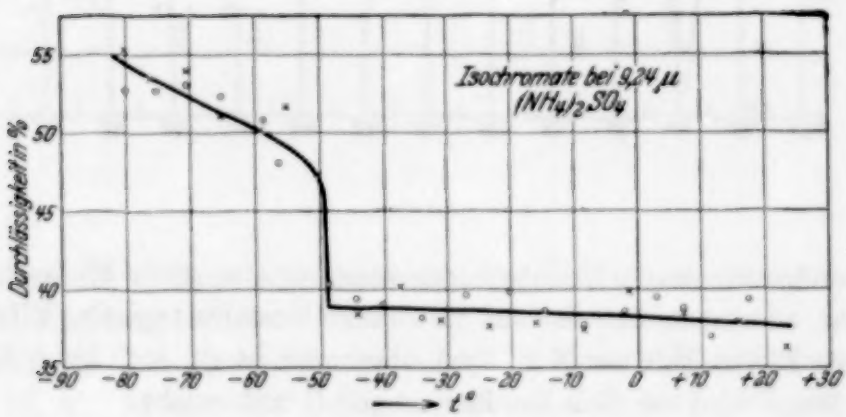


Fig. 11b.

Radikal bei der gleichen Temperatur ein ähnlicher Vorgang zu vollziehen scheint, nur haben diese Isochromaten einen kennzeichnend anderen Verlauf: Während man bei allen Ammoniumisochromaten generell sagen kann, daß ihre Neigung oberhalb und unterhalb des Umlagerungsbereiches angenähert die gleiche ist, oder daß doch wenigstens nach Vollziehung des Sprunges

---

[1]) Die Meßwerte streuen hier stärker als bei den übrigen Isochromaten, da mit sehr kleinen Ausschlägen gearbeitet wurde wegen des in diesem Gebiet bereits stark absorbierenden Flußspatprismas.

sich die Kurve der alten Richtung wieder asymptotisch nähert, so daß es im ganzen nur auf eine Parallelverschiebung herauskommt, ändert sich hier grundlegend die Richtung! Das Auftreten einer solchen sprungweisen Änderung auch im Anion ist an sich schon verwunderlich, und es bestehen nur die zwei Möglichkeiten, daß es sich entweder um einen Kopplungseffekt handelt, was bei der verwandten Struktur der beiden Radikale und

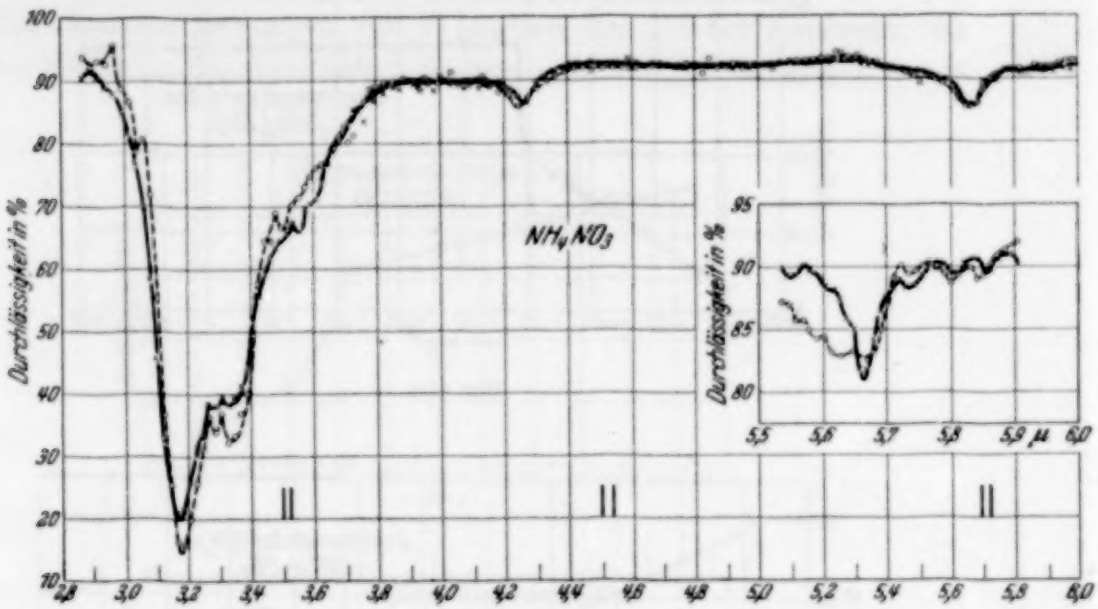
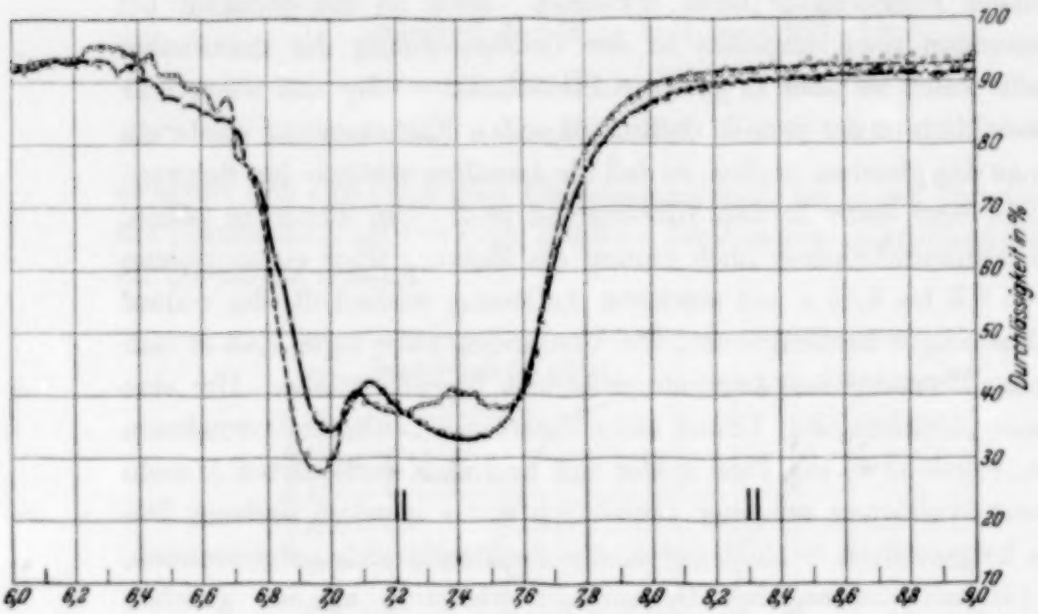


Fig.

der übereinstimmenden Umlagerungstemperatur eine große Wahrscheinlichkeit hat, oder aber, daß der für die Ammoniumsalze typische Effekt eine generelle Eigenschaft des XY_4-Typs überhaupt ist (s. auch beim Methan). Diese Frage wird zur Zeit im Institut näher untersucht.

Eine aus dem Rahmen der bisher besprochenen Substanzen herausfallende Erscheinung zeigt sich beim Ammoniumnitrat. Die Fig. 12 stellt wiederum sein Spektrum dar. In ihm liegen die Eigenfrequenzen der beiden Radikale verhältnismäßig nahe beieinander (7 und 7,4 μ), und hiermit hängt es offenbar zusammen, daß sich an der Isochromate der Ammoniumbande bei 7 μ (Fig. 13b) überhaupt keine wesentliche Unstetigkeit zeigt, abgesehen von einem ganz schwachen Knick bei etwa -53^0 C. Die Bande selbst, wie Fig. 12 zeigt, wird mit fallender Temperatur nur etwas intensiver, verändert aber sonst im Gegensatz zu den übrigen nicht im mindesten ihre Struktur. Die an der 5 μ-Bande aufgenommenen Isochromaten (Fig. 13a) (deren Messung sich allerdings wegen

der sehr geringen Intensität recht schwierig gestaltete) zeigen ein ganz eigenartiges Bild: Die bei fallender Temperatur aufgenommenen Isochromaten ließen sich mit denen steigender Temperatur nicht zur Deckung bringen. Alle Isochromaten, sowohl bei 7 μ als auch bei 5 μ wurden, um sicher zu gehen, etwa drei- bis viermal in guter Übereinstimmung gemessen. Fig. 13a ruft den unbedingten Eindruck einer Hysteresis hervor, was sich



12.

tatsächlich mit neueren amerikanischen Untersuchungen am Ammoniumnitrat in Einklang befindet[1]). Auch hier fanden die Autoren eine deutliche Hysteresis an den Umwandlungspunkten in andere Modifikationen, die bei — 16, 32, 84 und 125° C liegen, während sich bei — 50° ein kleiner Wechsel im spezifischen Volumen zeigte, Kristallstrukturbestimmungen aber wiederum unterhalb und oberhalb von — 50° eine gleiche Struktur ergaben. Hiernach zeigt also auch das Ammoniumnitrat bei —50° die gleiche Erscheinung wie die oben genannten Salze. Nach den Messungen von Crenshaw und Ritter (l. c.) liegt allerdings das Maximum der spezifischen Wärme bei — 60,4°, und leider läßt sich infolge des sehr schwach ausgeprägten Knickes aus den Isochromaten kein endgültiger Entscheid über die beiden Temperaturen treffen. Immerhin ergibt sich trotz dieser Unsicherheit an Hand der eben angeführten Tatsachen für die 5 μ-Iso-

[1]) F. C. Kracek, S. B. Hendricks, E. Posnjak, Nature **128**, 410, 1931.

chromate in der Weise eine Deutung, daß sich in der absteigenden Kurve eine Richtungsänderung im Bereich von — 50 bis — 60° bemerkbar macht, in der ansteigenden aber bei etwa — 16°, so daß also in der Tat sich der normalen Isochromate nur die den Umwandlungspunkten charakteristische Hysteresis zu überlagern scheint.

Bei der Aufnahme sämtlicher Isothermen kann man sich des Eindrucks einer gewissen Feinstruktur nicht erwehren. Zwar ist die Struktur bei diesen Messungen noch ungefähr in der Größenordnung der maximalen Fehler, dafür kehrt sie aber in gewisser Periodizität wieder und wiederholt sich hauptsächlich in der jeweils darauf folgenden Kältemessung wiederum an fast genau den gleichen Stellen, so daß die Annahme statistischer Schwankungen mehr und mehr in den Hintergrund trat. Um sicher zu gehen, wurde am Ammoniumnitrat noch einmal die Messung über einen kleinen Bereich von 6,3 bis 6,65 μ mit stärkerer Auflösung wiederholt, die vollauf die alten Messungen bestätigte und die Vermutung nahe legte, daß es sich hier um eine Rotation des Ammoniumradikals handeln könne. Um eine abschätzende Rechnung auf Grund einer derartigen Isotherme vornehmen zu können, wurde etwa ein Jahr später mit nochmals verfeinerten Mitteln und größerer Auflösung an einer absichtlich unter gänzlich anderen Bedingungen hergestellten Schicht der kleine Spektralbereich aufgenommen, der (Fig. 14) mit erstaunlicher Genauigkeit wiederum an den gleichen Stellen die Banden, diesmal wesentlich ausgeprägter, lieferte. Bei der Prüfung, ob es sich um eine Rotation der Ammoniumgruppe handeln könne, fällt zunächst auf, daß die Banden allerdings nicht genau äquidistant sind, was aber bei der Unsymmetrie z. B. der zweiten Bande (da sich ihnen anscheinend nochmals eine Feinstruktur überlagert) auch nicht restlos zu erwarten ist. Eine Korrektion nach Paschen würde ebenfalls in dem Sinne verlaufen, die Äquidistanz zu verbessern (allerdings wegen der Schärfe der Banden nur um ein unwesentliches). Immerhin erlaubt das vorliegende Material das molekulare Trägheitsmoment, bzw. die Abstände Stickstoff-Wasserstoffatom zu berechnen und mit auf anderem Wege gefundenen Daten zu vergleichen.

Setzt man für ein mittleres $\Delta\lambda$ nach Fig. 14 etwa $6 \cdot 10^{-6}$ cm, so folgt bei einer mittleren Wellenlänge von 6,5 μ für den relativen Linienabstand $\Delta\lambda/\lambda = 0{,}923 \cdot 10^{-2}$ und hieraus für $\Delta\nu$ der Wert $4{,}26 \cdot 10^{11}$ sec^{-1}, auf Grund dessen sich das Trägheitsmoment Θ ergibt:

$$\Theta = \frac{\hbar}{4\pi^2 \Delta\nu} = 3{,}89 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}.$$

Legt man für das NH_4-Radikal ein einfaches Tetraedermodell mit dem N-Kern im Schwerpunkt zugrunde, so folgt für den Abstand des N- und H-Atoms

$$0{,}94 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Vergleicht man dieses Resultat mit den für ähnliche Gruppen gefundenen Werten[1]), z. B.

$$\begin{aligned} \text{Abstand N—H in } NH_3 &= 0{,}977 \cdot 10^{-8} \\ \text{„ C—H „ } CH_4 &= 1{,}08 \cdot 10^{-8} \\ \text{„ O—H „ } H_2O &= 0{,}94 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung, die in der Tat die Deutung der Feinstruktur als von einer Rotation der Ammoniumgruppen herrührend, zu bestätigen scheint.

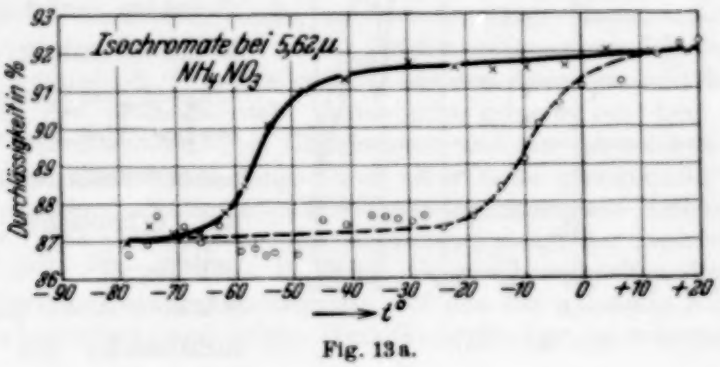


Fig. 13a.

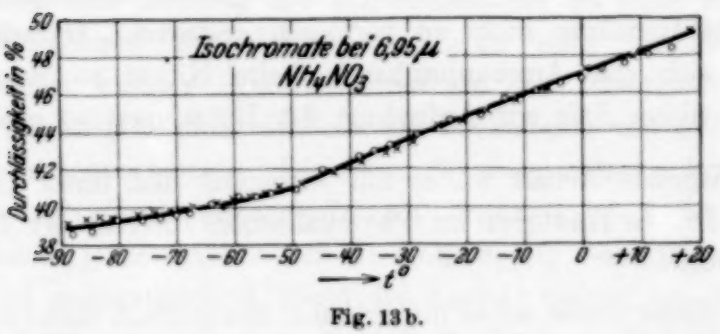


Fig. 13b.

Nimmt man diese Deutung als richtig an, so ergibt sich ein gewisser Zusammenhang mit einem Erklärungversuch von Pauling[2]) für gewisse Umwandlungspunkte fester Substanzen, zu denen auch die NH_4-Umwandlungen gehören. Hiernach geht das Radikal bei einer bestimmten

[1]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931.
[2]) L. Pauling, Phys. Rev. **36**, 430, 1930.

Temperatur, bei der die thermische Energie ausreicht, eine gewisse Potentialschwelle zu überwinden, von dem schwingenden in den Rotationszustand über. Wie aber die aufgenommenen Kurven zeigen, schlafen zwar bei tiefer Temperatur die Rotationen mehr und mehr ein, aber auch noch unterhalb der Umlagerungstemperatur befindet sich ein ganz wesentlicher Teil der Gruppen im Rotationszustand. Dafür also, daß bei der Umlagerungstemperatur erst die Rotation entsteht, besteht keinerlei Anhalt. Eine unter Umständen sprungweise Änderung der Rotationslinien selbst festzustellen, stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, da die sehr viel stärkere Änderung der Gesamtbande, die sich dem ganzen überlagert, den Verlauf einer Rotationslinie nicht zu verfolgen gestattet. Gerade der Umstand, daß sich die Ammoniumbande beim Nitrat so wenig ändert, machte eben dieses Salz zur Aufnahme der Rotationen so geeignet.

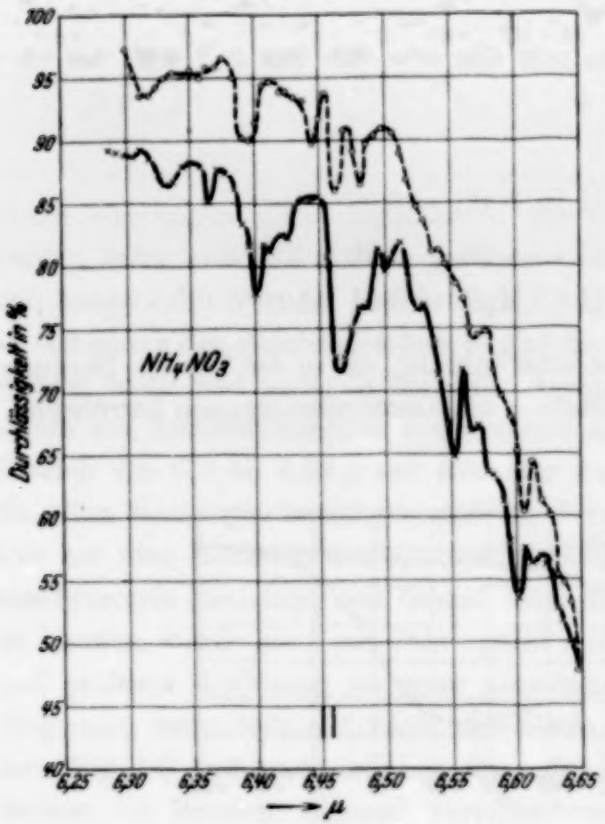


Fig. 14.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. G. Hettner im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Auch an dieser Stelle sei es mir erlaubt, Herrn Prof. Hettner für sein stets förderndes und lebhaftes Interesse an meiner Arbeit meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Die flüssige Luft und das dazu erforderliche Transportgefäß wurde aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft freundlichst zur Verfügung gestellt.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, im August 1932.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.)

Der Anteil der positiven Ionen am Stromübergang im Niederspannungsbogen.

Von **A. Gehrts** und **H. Vatter** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1932.)

Messungen des Wärmeumsatzes an Glühkathoden in Edelgasen (Argon, Neon, Helium) zeigen, daß wir zwei Entladungsformen zu unterscheiden haben. Bei kleinen Stromstärken ist der Anteil der Ionen am Stromübergang sehr gering, Größenordnung 0,5%, der übergehende Strom ein fast reiner Elektronenstrom. Es überwiegt die Energieabgabe der Kathode bedingt durch die Austrittsarbeit der Elektronen, die Temperatur der Kathode sinkt bei Stromentnahme. Nach Überschreitung eines bestimmten Stromes — des Grenzstromes — steigt die Temperatur der Kathoden wieder an, der Anteil der Ionen wächst und strebt anscheinend einem Grenzwert von der Größenordnung von 5% zu. Bei Messung des Wärmeumsatzes darf die Rückwärme aus dem Gasraum und das Temperaturgefälle längs der Kathode nicht außer acht gelassen werden. Einwandfreie Ergebnisse lassen sich nur mit Gleichstrom und nur an solchen Glühkathoden erzielen, deren Temperatur längs ihrer Oberfläche gleichmäßig ist (mittelbar geheizte Äquipotentialkathoden). Die Verlustspannung am Kolben hat unterhalb des Grenzstromes einen Betrag, der annähernd gleich der Ionisierungsspannung des Gases ist (für Argon etwa 15 Volt). Beim Überschreiten des Grenzstromes sinkt die Verlustspannung sprungartig auf den für abnorme Niederspannungsbogen charakteristischen niedrigen Wert (in Argon Größenordnung 5 bis 6 Volt).

1. Durch eine Messung des Wärmeumsatzes an einer Elektrode eines stromdurchflossenen Entladungsrohres muß man grundsätzlich[1]) feststellen können, welcher Bruchteil eines auf eine Elektrode auftreffenden (oder von ihr ausgehenden) Stromes aus Elektronen und welcher Bruchteil aus positiven Ionen besteht. Die ersten Messungen dieser Art an Kathoden von Quecksilberlichtbogenentladungen ergaben, daß Elektronen und positive Ionen je zur Hälfte den Stromübergang vermitteln. Ein solches Ergebnis ist unverständlich, wenn die Ansicht richtig ist, daß der Bogen primär dadurch zustande kommt, daß die Kathode Elektronen emittiert, wobei es gleichgültig ist, ob die Elektronenemission glühelektrisch oder autoelektronisch erfolgt. Eine Ionisierung durch Elektronen, die einen Kathodenfall durchlaufen, der nicht wesentlich größer ist als die niedrigste Ionisierungsspannung, kann unmöglich zu einem Zustande führen, in dem ebenso viele Elektronen wie positive Ionen am Stromübergang beteiligt

[1]) W. Schottky u. J. v. Issendorff, ZS. f. Phys. **26**, 85—94, 1924.

sind. Diese Unstimmigkeit zwischen den ersten Meßergebnissen und den zu erwartenden Verhältniszahlen hat Mißtrauen erweckt gegen die Methode, bei der der Anteil der Ionen am Stromübergang durch Bestimmung des Wärmeumsatzes an der Kathode gemessen wird. K. T. Compton[1]) hat nun vor kurzem gezeigt, daß dieses Mißtrauen unberechtigt ist, und den Nachweis erbracht, daß, wenn bei der Berechnung des Wärmeumsatzes kein Energieanteil vergessen wird, die Messung des Wärmeumsatzes an der Kathode Werte für den Ionenanteil liefert, die mit der Langmuirschen Theorie des Quecksilberlichtbogens und unseren Kentnnissen über den Verlauf der Ionisationsvorgänge im Einklang stehen. Je nach den Annahmen, die K. T. Compton über die bisher noch nicht durch Versuch bestimmten Energieanteile macht — insbesondere über die an die Kathode durch neutrale Teilchen übermittelte Energie und über den Entstehungsort der positiven Ionen —, erhält er Werte für den Anteil des Elektronenstromes am Stromübergang zwischen 80 und 100%, im Mittel etwa 90%. Der Anteil der positiven Ionen am Stromübergang kann also 20% nicht übersteigen.

Compton und Larmar[2]) sowie Kömnick und Lübcke[3]) ermitteln für den Kathodenfall von Quecksilberlichtbögen Werte von 10 bzw. 9 bis 11,3 Volt. K. T. Compton folgert weiter, daß die Ionisation im Quecksilberlichtbogen durch kumulativen Stoß hervorgerufen wird. Der Quecksilberlichtbogen ist also (unter den Bedingungen, unter denen der Kathodenfall gemessen wurde) ein Spezialfall eines Niederspannungslichtbogens (auch Niedervoltlichtbogen genannt). Bei Messung des Wärmeumsatzes an Kathoden solcher Niederspannungsbogen, wie wir sie mit Glühkathoden in Edelgasen im Druckbereich von etwa 1 bis 50 Tor erhalten, werden wir also von vornherein ähnlich niedrige Werte für den Anteil der Ionen am Stromübergang erwarten, wie sie Compton für den Quecksilberlichtbogen ermittelt hat.

2. Unsere ersten Versuchskolben besaßen Glühkathoden aus thoriertem Molybdändraht von 0,55 oder 0,7 mm Stärke, der mit Hilfe eines Dorns von annähernd derselben Stärke zu einer Wendel geformt war. Der Kathode standen zwei Anoden aus Graphit oder Tantal symmetrisch gegenüber. Die Kolben glichen durchweg den bekannten Gleichrichtern[4]) Gl. 3c, 6c

[1]) K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 468, 1077—1090, 1931.
[2]) E. S. Larmar u. K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1069—1076, 1931.
[3]) J. Kömnick u. E. Lübcke, Phys. ZS. **33**, 215—218, 1932.
[4]) A. Gehrts, Siemens-ZS. **7**, 559—564, 1927; Helios, Fachzeitschrift **33**, 471—474, 1927; vgl. auch A. Güntherschulze, Elektrische Gleichrichter und Ventile, 2. Aufl. Berlin, J. Springer, 1929.

und 10c von Siemens u. Halske (40 Volt Gleichspannung bei 3, 6 oder 10 Amp. Gleichstrom).

Wir beobachteten nun zunächst die bei der Entnahme von Strom aus der Glühkathode eintretende Temperaturerhöhung oder Temperaturerniedrigung der Glühkathode, indem wir ein optisches Pyrometer auf die im Innern der Wendel herrschende Temperatur einstellten (gesehen durch ein in dem Magnesiumbelag der Glaswand ausgespartes Fenster). Sodann erzeugten wir dieselbe Temperaturerhöhung oder Temperaturerniedrigung lediglich durch Änderung der Kathodenheizung. Setzen wir zunächst das zur Erzielung der gleichen Temperatur — deren zahlenmäßige Bestimmung hierzu nicht nötig ist — erforderliche Mehr an Heizenergie ΔW_h gleich (*a*) der Wärmeerzeugung durch den sich über den Heizstrom I_h überlagernden Anodenstrom I_a vermehrt (*b*) um die Wärmeerzeugung durch die auftreffenden positiven Ionen, vermindert (*c*) um den Wärmeverbrauch durch den Austritt der Elektronen, so erhalten wir einen ersten angenäherten Wert p_1 für den Anteil p der positiven Ionen am Stromübergang.

a) Erwärmung der Kathode durch Überlagerung des Anodenstromes I_a über den Kathodenheizstrom I_h. Legen wir zwischen die Anode (bzw. die Anoden) und die Kathode eine Wechsel-EMK. (in der bei Glühkathodengleichrichtern gebräuchlichen Transformatorenschaltung) und damit in Reihe einen äußeren Widerstand R_a, so durchfließt den äußeren Widerstand R_a infolge der Gleichrichterwirkung der Kolben ein pulsierender Gleichstrom, dessen arithmetischer Mittelwert gleich I_a und dessen quadratischer Mittelwert gleich I_a (eff.) ist. Ist der äußere strombegrenzende Widerstand R_a ein rein Ohmscher Widerstand, so hat der Formfaktor unter der Voraussetzung rein sinusförmiger Spannung den Betrag 1,11, und es ist I_a (eff.) $= 1{,}11 \cdot I_a$. Durch gleichzeitiges Ablesen von I_a und I_a (eff.) haben wir uns davon überzeugt, daß diese Beziehung bei unseren Messungen genügend genau erfüllt ist. I_a (eff.) lagert sich nun über den Kathodenheizstrom I_h; die Kathode empfängt daher eine zusätzliche Wärmemenge:

$$W_{\ddot{u}} = I_a\,(\text{eff.}) \cdot \frac{U_h}{2} = 1{,}11 \cdot I_a \cdot \frac{U_h}{2},$$

worin U_h der Spannungsabfall längs der Glühkathode ist (ausschließlich des Spannungsverlustes in den Zuführungen, der für Gl 6c zu 0,7 Volt und Gl 10a zu 0,5 Volt ermittelt wurde). Da an den Glühkathoden keine Phasenverschiebung wahrnehmbar war, konnten wir bei der Ermittlung der Heizenergie $\cos \varphi = 1$ setzen.

b) Erwärmung der Kathode durch auftreffende positive Ionen. Jedes positive Ion gibt beim Auftreffen auf eine Kathode an diese die Energie ab:

$$W_p = (a\,U_k + \varphi_+) \cdot e = (a \cdot U_k + U_i - \varphi_-) \cdot e + L.$$

Hierin bedeuten e die elektrische Elementarladung, $e \cdot U_k$ die kinetische Energie, die das (einwertige) positive Ion durch den Kathodenfall erhält, $e \cdot \varphi_+$ die Neutralisationswärme, die sich aus der Ionisationsenergie[1]) $e \cdot U_i$, der Elektronenaustrittsarbeit[2]) $e \cdot \varphi_-$ und der Kondensationswärme L der neutralen Moleküle auf der Kathodenoberfläche zusammensetzt. Der Faktor a, der sogenannte Akkommodationskoeffizient[3]), gibt den Bruchteil kinetischer Energie an, der auf die Kathode übertragen wird, also $1 - a$ den Bruchteil, den das Ion nach seinem Aufprall auf die Kathode und seiner Neutralisierung beim Verdampfen mitnimmt. Mit wachsendem Molekulargewicht des Gases nähert sich a dem Werte 1 und hat nach den neuesten[3]) Messungen für Argon, Neon und Helium den Wert: a (Argon) = 0,75; a (Neon) = 0,55; a (Helium) = 0,35. Da die auf die Kathode auftreffenden Ionen des Edelgases nach der Neutralisation sicher wieder abdampfen, brauchen wir bei der Auswertung unserer Messungen des Wärmeumsatzes das Glied L nicht zu berücksichtigen. Bezüglich des Gliedes $a\,U_k \cdot e$ wollen wir zunächst einmal die Annahme machen, daß in unserem Falle des Niederspannungslichtbogens in Argon, Neon oder Helium im Druckbereich von 5 bis 30 Tor die positiven Ionen vor dem Auftreffen auf die Kathode durch Zusammenstöße im Gasraum bereits den größten Teil ihrer kinetischen Energie[4]) verloren haben, so daß also die kinetische Energie beim Auftreffen auf die Kathode klein ist gegenüber der Neutralisationsenergie. Die Berechtigung dieser Annahme soll weiter unten (Abschnitt 3) erörtert werden. Für die Erwärmung der Kathode durch die aufprallenden Ionen erhalten wir dann:

$$W_p = I_a (U_i - \varphi_-) \cdot p.$$

c) Jedes aus der Kathode austretende Elektron entzieht der Kathode die Energie $\varphi_- \cdot e$. Fließt ein Strom I_a, der zu p% aus positiven Ionen

[1]) Die Ionisationsspannung hat für Argon den Wert $U_i = 15{,}7$ Volt, für Neon 21,5 Volt und für Helium 24,5 Volt; vgl. z. B. H. D. Smyth, Rev. of Mod. Physics **3**, 347—391, 1931, insbesondere S. 390.

[2]) Für thoriertes Molybdän können wir $\varphi_- = 3$ Volt ansetzen: vgl. S. Dushman, Rev. Mod. Physics **2**, 403, 1930.

[3]) C. C. Van Voorhis u. K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1596, 1610, 1931; vgl. auch R. M. Chaudrhi u. M. L. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 662—676, 1932, Nr. 833.

[4]) Schwingungen, die eine Erhöhung der kinetischen Energie hervorrufen könnten, dürften infolgedessen ohne Einfluß auf das Ergebnis sein.

besteht, so wird der Kathode durch den Elektronenaustritt die Energie W_e entnommen:

$$W_e = (1 - p) \cdot I_a \cdot \varphi_-.$$

Kommen außer den Energieanteilen (*a*), (*b*) und (*c*) keine weiteren Energieanteile für den Wärmeumsatz an der Kathode in Frage, so muß die bei Stromdurchgang wahrnehmbare Temperaturerhöhung ihren Grund in der Zufuhr des folgenden Energiebetrages haben:

$$I_a \cdot \left\{ p \cdot U_i - \varphi_- + 1{,}11 \cdot \frac{U_h}{2} \right\}.$$

Messen wir diesen Energiebetrag, wie schon gesagt, in der Weise, daß wir die gleiche Temperaturänderung der Kathode durch Änderung (Erhöhung) der Kathodenheizenergie um den Betrag ΔW_h hervorrufen, wobei wir voraussetzen, daß es gelingt, durch Erhöhung der Heizenergie die gleichen Verhältnisse[1]) längs der Glühkathode zu schaffen wie bei Beheizung durch einen übergehenden Strom, so erhalten wir für den Anteil der positiven Ionen am Stromübergang den Wert:

$$p_1 = \frac{\frac{\Delta W_h}{I_a} - 1{,}11 \cdot \frac{U_h}{2} + \varphi_-}{U_i}.$$

Die so ermittelten Werte für den Anteil der positiven Ionen am Stromübergang — in den Tabellen 1 bis 5 mit p_1 bezeichnet — liegen im allgemeinen zwischen 20 und 30%, sind im Bereiche von 5 bis 30 Tor vom Gasdruck nicht merklich abhängig und werden auch durch die Gasart (Argon, Neon,

Tabelle 1.

Kolben Gl 10a, Argon 30 Tor.

I_a Amp.	U_h Volt	ΔW_h Watt	$\Delta W_h / I_a$ Watt/Amp.	p_1 %	p_2 %
0,0	1,75	—	—	—	—
0,5	1,75	— 1,5	—	—	—
1,0	1,76	0,0	—	—	—
1,5	1,77	+ 3,0	2,0	26	15
2,0	1,78	+ 5,3	2,7	30	17
2,5	1,80	+ 7,2	2,9	31	18
3,0	1,81	+ 9,1	3,0	32	18
3,5	1,82	+ 10,8	3,1	33	19
4,0	1,84	+ 11,0	2,8	31	18
5,0	1,84	+ 11,5	2,3	29	17

[1]) Die Einstellung des Pyrometers darf auch nicht durch das Leuchten des Gases beeinflußt werden; nach unseren Beobachtungen dürfte diese Voraussetzung für Argon und Helium erfüllt sein, nicht aber für Neon.

Tabelle 2.
Kolben Gl 3c, Argon 9 Tor.

I_a Amp.	U_h Volt	T ° C	ΔW_h Watt	$\Delta W_h/I_a$ Watt/Amp.	p_1 %	p_2 %
0,0	1,62	1660	0,0	—	—	—
0,5	1,61	1635	— 1,5	—	—	—
1,0	1,62	1680	+ 1,5	1,5	23	13
1,5	1,63	1715	+ 4,0	2,7	31	18
2,0	1,63	1735	+ 5,4	2,7	31	18
2,5	1,65	1755	+ 6,8	2,7	31	18
3,0	1,65	1780	+ 8,5	2,8	31	18
3,5	1,66	1798	+ 9,7	2,8	31	18

Tabelle 3.
Kolben Gl 3c, Helium 9 Tor.

I_a Amp.	U_h Volt	ΔW_h Watt	$\Delta W_h/I_a$ Watt/Amp.	p_1 %	p_2 %
0,0	1,96	0,0	0,0	—	—
0,5	1,96	— 1,2	—	—	—
1,0	1,98	+ 2,3	2,3	17	9
1,6	2,01	+ 6,7	4,2	24	14
2,0	2,02	+ 8,3	4,2	25	14
2,5	2,04	+ 11,7	4,7	27	15
3,0	2,04	+ 13,2	4,4	26	14
3,5	2,05	+ 13,7	3,9	24	13

Tabelle 4.
Kolben Gl 3c, Neon 32 Tor.

I_a Amp.	U_h Volt	T ° C	ΔW_h Watt	$\Delta W_h/I_a$ Watt/Amp.	p_1 %	p_2 %
0,0	1,63	1695	—	—	—	—
0,5	1,63	1670	— 1,5	—	—	—
1,0	1,64	1755	+ 3,9	3,9	28	14
1,5	1,66	1790	+ 6,5	4,4	30	15
2,0	1,66	1830	+ 8,6	4,3	30	15
2,5	1,67	1860	+ 10,5	4,2	30	15
3,0	1,68	1880	+ 11,6	3,9	28	14
3,5	1,69	1920	+ 14,2	4,1	29	15
4,0	1,68	1940	+ 15,5	3,9	28	14
4,5	1,67	1965	+ 17,0	3,8	27	14

Helium) kaum beeinflußt. Die wesentlich höheren Werte in Neon von 9 Tor können ihre Erklärung in der durch das rote Neonlicht erschwerten Pyrometereinstellung finden. Abgesehen von den kleinen Stromstärken (kleinen Werten I_a), bei denen sich die Kathode abkühlt, ist p_1 anscheinend (innerhalb der Fehlergrenzen) unabhängig von der Stromstärke.

Tabelle 5.
Gl 3c, Neon 9 Tor.

J_a Amp.	U_h Volt	T ° C	ΔW_h Watt	$\Delta W_h/J_a$ Watt/Amp.	p_1 %	p_2 %
0,0	1,8	1630	—	—	—	—
0,5	1,8	1590	— 3,0	—	—	—
1,0	1,8	1700	+ 5,0	5,0	33	17
1,5	1,8	1780	+ 10,7	7,2	43	22
2,0	1,8	1820	+ 13,6	6,8	41	21
2,5	1,8	1865	+ 16,8	6,7	40	20
3,0	1,8	1885	+ 18,3	6,1	38	19

3. Ein Anteil von 20 bis 30% positiver Ionen am Stromübergang im Glühkathoden-Edelgasniederspannungslichtbogen ist aber mit unseren Kenntnissen über den Verlauf des Ionisierungsvorganges und über die Ionisationswahrscheinlichkeit kaum in Einklang zu bringen, und wir müssen dementsprechend untersuchen, ob wir nicht einen wesentlichen Energieanteil bei der Auswertung unserer Messungen unberücksichtigt gelassen haben. Wir haben angenommen, daß die positiven Ionen mit einer gegen die Neutralisationsenergie kleinen kinetischen Energie auf die Kathode auftreffen und daß sie die Energie, die sie beim Durchlaufen des Kathodenfalles aufnehmen, durch Stöße an Gasmoleküle bereits abgegeben haben. Da sich die Wärme hauptsächlich in der Nähe der Kathode entwickelt und da weiter die Stöße vorzugsweise in der Feldrichtung erfolgen, so wird Energie auch durch das Gas zur Kathode befördert (Rückwärme aus dem Gasraum). Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie im Dunkelraum der Glimmentladung. Auch hier findet ein solcher Energietransport statt; er ist von I. Runge[1]) berechnet worden. Größenordnungsmäßig können wir diesen Energieanteil bei der Auswertung unserer Messungen erfassen, wenn wir annehmen, daß die gesamte Energie[2]), die die positiven Ionen beim Durchlaufen des Kathodenfalles erhalten, auf diese Weise an die Kathode übermittelt wird. Die Zylindersymmetrie unserer Versuchsanordnung und der im Verhältnis zu den Abmessungen der Kathode geringe Abstand des im Gasraum liegenden Potentialmaximums[3]) von der Kathode berechtigen uns wohl zu diesem Ansatz. Rechnen wir das Gebiet des Kathodenfalles von dem Potentialmaximum bis zur Kathode und setzen wir dementsprechend den Kathodenfall gleich der niedrigsten Anregungsspannung U_a

[1]) I. Runge, ZS. f. Phys. **61**, 174—184, 1930.

[2]) Eine entsprechende Annahme macht auch K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, l. c. ($F = 1$).

[3]) K. T. Compton u. C. Eckardt, Phys. Rev. **25**, 139—146, 1925; M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **64**, 781—798, 1930.

des betreffenden Gases, so erhalten wir bei Berücksichtigung der Rückwärme aus dem Gasraum für den Ionenanteil den Betrag

$$p_1 = \frac{\Delta W_h}{I_a} - 1{,}11 \cdot \frac{U_h}{2} + \varphi_- \over U_i + U_a .$$

Die so berechneten Werte liegen zwischen 10 und 20%.

Wir haben auch versucht, die Rückwärme aus dem Gasraum durch eine besondere Messung zu erfassen, und zu dem Zwecke einen Kolben mit zwei einander genau gleichen Kathoden gebaut, die im glühenden Zustande einen Abstand von 0,2 mm voneinander hatten (Elektrodenzusammenbau gemäß Fig. 1). Die eine Kathode wurde als Betriebskathode verwendet, die zweite — mit getrennter Heizung — nur zur Messung des aus dem Gasraum stammenden Energieanteiles. Beide Kathoden wurden (für $I_a = 0$) auf annähernd die gleiche Temperatur gebracht. Wir haben dann — in der oben geschilderten Weise — die Temperaturerhöhung der Betriebskathode: ΔW_h (BK.) und auch die der Meßkathode: ΔW_h (MK.) für verschiedene Beträge von I_a bestimmt. Für den Anteil p der positiven Ionen am Stromübergang finden wir so den Wert:

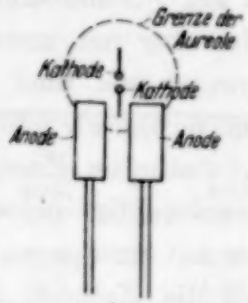


Fig. 1. Versuchskolben mit Doppelkathode.

$$p = \frac{\frac{\Delta W_h\,(\mathrm{BK.}) - 2 \cdot \Delta W_h\,(\mathrm{MK.})}{I_a} - 1{,}11 \cdot \frac{U_h}{2} + \varphi_-}{U_i} .$$

Wir setzen hierbei voraus, daß die Meßkathode den gleichen Energieanteil aus dem Gasraum aufnimmt wie die Betriebskathode. Um dies zu erreichen, haben wir ja die beiden Kathoden in ihren Abmessungen einander genau gleich gewählt und auch praktisch auf die gleiche Temperatur erhitzt. Der im Verhältnis zu den Abmessungen der Kathoden und ihrem Abstande voneinander große Umfang der Glimmlichtaureole bietet ferner Gewähr dafür, daß die Entladungsform durch die zweite Kathode nicht wesentlich verändert wird. Für unsere Energiemessungen war es tatsächlich gleichgültig, welche der beiden Kathoden die Betriebskathode und welche die Meßkathode war. Wie Tabelle 6 zeigt, erhalten wir so für p Werte zwischen 8 und 10%.

Tabelle 6.
Rohr Gl 6c mit zwei Kathoden (Betriebskathode BK. und Meßkathode MK.). Argon 10 Tor.

I_a Amp.	U_h Volt	T (BK.) ° C	T (MK.) ° C	ΔW_h (BK.) Watt	ΔW_h (BK.)/I_a Watt/Amp.	ΔW_h (MK.) Watt	ΔW_h (MK.)/I_a Watt	p %
0,0	1,96	1725	1745	0,0	—	0,0	—	—
0,5	1,95	1680	1760	— 1,2	—	1,25	2,5	—
1,0	1,98	1715	1770	—	—	1,9	1,9	—
1,5	1,98	1765	1780	+ 3,6	2,4	3,5	2,3	—
2,0	1,98	1790	1790	+ 5,0	2,5	3,9	1,95	3
3,0	2,00	1825	1810	+ 9,1	3,0	5,3	1,8	8
4,0	2,01	1850	1830	+ 11,2	2,8	6	1,6	9,5
5,0	2,02	1880	1850	+ 13,9	2,8	8,2	1,6	9,5
6,0	2,01	1910	1865	+ 16,5	2,7	10,6	1,7	8

Sicher beeinflussen sich bei diesem Versuch die Betriebskathode und die Meßkathode gegenseitig durch Wärmestrahlung und -konvektion. Doch änderte sich diese gegenseitige Beeinflussung durch die bei den Messungen auftretenden Temperaturänderungen nur innerhalb der Meßfehler. Eine Erhöhung der Temperatur der einen Kathode um rund 200° rief bei der anderen Kathode nur eine Erhöhung von 15 bis 20° (durch Strahlung und Konvektion) hervor.

Da die Meßkathode so stark erhitzt ist, daß sie Elektronen emittieren kann, so muß sie sich — ähnlich wie eine Glühsonde — auf dem Potential der Umgebung befinden; sie wird also der Entladung keine (oder nur in verschwindendem Maße) positive Ionen entziehen. Treffen Elektronen aus der Entladung auf die Meßkathode auf, so erteilen sie ihr ein negatives Potential gegenüber der Umgebung, das sofort eine Elektronenemission zur Folge hat. Da die Spannung zwischen der Meß- und der Betriebskathode nur klein sein wird, so können die Elektronen bei einem solchen Vorgang auch nur einen unbedeutenden Beitrag zur Temperaturerhöhung der Meßkathode beitragen. Es ist also nicht zu erwarten, daß ein ambipolarer Diffusionsstrom von nennenswertem Betrage auf die Meßkathode auftrifft, so daß die aus der Temperaturerhöhung der Meßkathode für die Rückwärme ermittelten Werte zu groß erscheinen. Um uns zu vergewissern, daß dies tatsächlich nicht der Fall ist, haben wir auch noch einige Messungen vorgenommen, bei denen der Meßkathode ein gegen die Betriebskathode positives Potential gegeben wurde (z. B. + 8 Volt gegen die Mitte der Betriebskathode oder genauer gegen die Mitte der Heizwicklung des Transformators). Es fließt dann ein kleiner Elektronenstrom zur Meßkathode. Ändern wir den Entladungsstrom I_a, etwa in Stufen von 0,5 Amp., so ist die Änderung des Elektronenstromes zur Meßkathode dabei so gering, daß

wir sie gegenüber den sonstigen Energieänderungen in erster Annäherung unberücksichtigt lassen können. Berechnen wir den Ionenanteil p aus diesen Änderungen durch Differenzbildung, so umgehen wir damit die Schwierigkeit einer Berechnung der kinetischen Energie der auf die Meßkathode auftreffenden Elektronen. Wir finden so gleichfalls Werte von $p \sim 8\%$.

Diese Messungen zeigen uns, daß wir die Rückwärme aus dem Gasraum größenordnungsmäßig richtig in Rechnung bringen, wenn wir annehmen, daß die gesamte kinetische Energie, die die positiven Ionen beim Durchlaufen des Kathodenfalles erhalten, der Kathode in Form von Rückwärme zugeführt wird. Aus den Messungen ermitteln wir einen noch etwas größeren Betrag für die Rückwärme. Es liegt nahe, dies darauf zurückzuführen, daß nicht nur neutrale Moleküle auf die Kathode auftreffen, sondern auch angeregte Moleküle, soweit wir nicht den etwas größeren Betrag durch die obenerwähnten Fehlerquellen erklären können. Doch sind auch die so erhaltenen Werte für den Anteil der Ionen am Stromübergang noch zu groß, wie uns folgende Überlegung zeigt.

4. Durch die Überlagerung des Anodenstromes I_a (eff.) über den Kathodenheizstrom tritt eine merkbare Änderung der Temperaturverteilung längs der Kathode ein: Während der sich überlagernde Anodenstrom am positiven Ende der Kathode den Wert Null hat, erreicht er an ihrem negativen Ende den vollen Betrag I_a (eff.). Dies kann zu einer Überhitzung des negativen Endes führen, wobei die Kühlwirkung der normalen Stromzuführungen auf die Kathode mehr als ausgeglichen wird. Wendelgestalt[1]) des Kathodendrahtes erleichtert den Temperaturausgleich und wirkt so einer Überhitzung der Enden entgegen, ebenso eine stärkere Wärmeentziehung durch verdickte Stromzuführungen (durch Umwickeln der Kathodenenden mit einem nicht emittierenden Molybdändraht). Ein gewisser Temperaturausgleich findet ferner bei Verwendung von zwei Anoden (in der üblichen Doppelwegschaltung) dadurch statt, daß in der einen Hälfte einer Phase das eine, in der anderen das andere Ende der Kathode negativ gegen die Betriebsanode ist. Wir haben deshalb unsere Versuche nur an Kolben mit zwei Anoden und mit Wechselspannung im Anodenkreis ausgeführt. Weiter haben wir für unsere Versuche nur Kolben benutzt, bei denen der Niederspannungsbogen nicht fackelartig auf der Kathode ansetzt, sondern gleichmäßig längs der Kathode verteilt ist. Hierzu müssen vor allem sämtliche Metallteile und Elektroden sehr gut

[1]) I. Langmuir u. J. Orange, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **32**, 1894—1926, 1913; ferner W. R. Whitney, Amer. Pat. 1267827 vom 6. November 1914 und Siemens & Halske, Brit. Pat. 279497 vom 23. Oktober 1926.

entgast sein; außerdem ist ein Füllgas zu verwenden (Argon, Neon, Helium), das von jeder Spur elektronenaffiner Gase und Dämpfe frei ist. Beachten wir ferner, daß der übergehende Anodenstrom I_a klein bleibt gegen den Kathodenheizstrom, so können wir durch alle diese Maßnahmen zwar erreichen, daß die Überlagerung des Anodenstromes über den Kathodenheizstrom nicht zu einer unsymmetrischen Temperaturverteilung führt; wir können jedoch nicht verhindern, daß sich die Temperaturverteilung längs der Kathode mit der Größe des entnommenen Anodenstromes ändert. Besonders deutlich tritt dies bei Entnahme kleiner Stromstärken in Erscheinung.

5. Aus den in den Tabellen 1 bis 5 wiedergegebenen Messungen sehen wir, daß sich die Kathode bei Entnahme eines Anodenstromes von nur 0,5 Amp. zunächst abkühlt. Gleichzeitig konnten wir hierbei deutlich eine Temperaturzunahme an den Enden (an den letzten Windungen der Wendel und den Zuführungen) wahrnehmen; der helleuchtende Teil der Kathodenoberfläche vergrößerte sich. Die Abkühlung der Glühkathode ist wohl nur so zu verstehen, daß bei diesen kleinen Stromstärken I_a der Anteil der positiven Ionen am Stromübergang so gering ist, daß die Kühlwirkung durch die Elektronenemission überwiegt. Die Abkühlung des thorierten Molybdändrahtes hat aber eine Widerstandsabnahme und — da die EMK an den Enden der Kathode konstant bleibt — eine Erhöhung des Heizstromes zur Folge; die dadurch bedingte stärkere Heizung der Enden führt zu einer sichtbaren Temperaturerhöhung der Endwindungen der Kathodenwendel. Ist dies aber der Fall, so müssen wir zu hohe Werte erhalten, wenn wir die der Kathode entzogene Heizenergie in der Weise messen, daß wir den Heizstrom bis zu dem Werte senken, bei dem wir mit dem Pyrometer dieselbe Höchsttemperatur in der Mitte der Kathodenwendel beobachten. Für $p = 0$ sollten wir bei $I_a = 0{,}5$ Amp. in den Tabellen 1 bis 5 etwa die Werte $\Delta W_h = -1{,}0; -1{,}1; -0{,}9; -1{,}0; -1{,}0$ Watt erwarten, messen aber tatsächlich die Werte $\Delta W_h = -1{,}5; -1{,}5; -1{,}2; -1{,}5; -3{,}0$ Watt.

Ist unsere Erklärung für die bei kleinen Stromstärken beobachtete Abkühlung der Glühkathode zutreffend, so muß sich diese Abkühlung um so stärker bemerkbar machen, je größer die Elektronenausbeute der Kathode ist. Ersetzen wir also die thorierte Molybdänkathode durch eine thorierte Wolframkathode, deren Entaktivierungstemperatur einige hundert Grad höher liegt, so muß es möglich sein, die Kathodenabkühlung bei Stromentnahme auch bei noch größeren Anodenströmen I_a zu beobachten. In der Tat konnten wir (Fig. 2) an einem mit einem Beobachtungsfenster in dem Magnesiumbelag versehenen Versuchskolben, der einem Gleichrichter

Arwo G 2 A 3 entsprach und mit einer thorierten Wolframkathode versehen war, eine Zunahme der Abkühlung noch bei Stromentnahme bis zu etwa 5 Amp. wahrnehmen. Es zeigte sich weiter, daß der Anodenstrom, der der größten Abkühlung der Kathode entspricht, von der Temperatur der unbelasteten Kathode oder mit anderen Worten vom Heizstrom und dem Emissionsvermögen der Kathode abhängt.

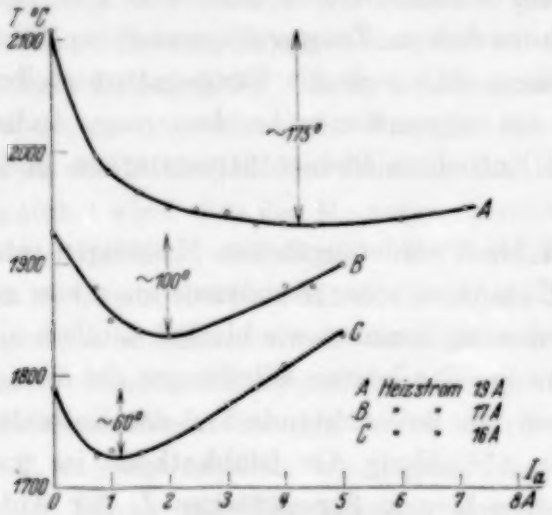


Fig. 2. Temperatur der Kathode eines Gleichrichterkolbens Arwo G 2 A 3 in Abhängigkeit vom Heizstrom und vom Betriebsstrom.

6. Da bei unmittelbar geheizten Glühkathoden die Änderung der Temperaturverteilung längs der Kathode bei Stromentnahme eine genaue Bestimmung des Anteils der Ionen am Stromübergang im Niederspannungsbogen erschwert, so haben wir versucht, durch Verwendung einer mittelbar geheizten Äquipotentialkathode genauere Werte zu erhalten. Der Versuchskolben war mit einer Oxydkathode versehen (Nickelröhrchen 12 mm lang, mit Erdalkalioxyden bedeckt), die in der Mitte eines 28 mm langen Magnesiaröhrchens saß. Das Magnesiaröhrchen wurde durch eine Schlaufe aus Wolframdraht, die durch zwei Bohrungen hindurchging, geheizt. Die Oxydkathode hatte eine getrennte Zuführung. Der Kolben besaß Graphitanoden und glich in seinen sonstigen Abmessungen dem Gleichrichterkolben Gl. 3c. Als Füllgas wurde Argon mit einem Druck von 10 Tor verwendet. Neonfüllungen konnten nicht benutzt werden, da das Pyrometer wegen der roten Farbe des leuchtenden Gases bei der Temperatur der Oxydkathoden nicht mehr eingestellt werden konnte. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Geheizt wurde durch eine Batterie; zwischen die Äquipotentialkathode und die beiden zusammengeschalteten Anoden war eine Gleichspannung gelegt. Die Temperatur längs der Oxydkathode wurde pyrometrisch kontrolliert; es waren keine meßbaren Temperaturunterschiede vorhanden.

Aus den in Tabelle 7 zusammengestellten Meßergebnissen schließen wir: Bei kleinen Anodenströmen I_a ist der übergehende Strom ein fast reiner Elektronenstrom; der Anteil p der positiven Ionen am Stromübergang

Tabelle 7. Kolben Gl 3c, Argon 10 Tor, mittelbar geheizte Oxydkathode.

I_a Amp.	T ° C	U Volt	ΔW_h Watt	$\Delta W_h/I_a$ Watt/Amp.	p'_1 %	p'_2 %
0,0	1022	—	—			
0,16	1015	12,3	− 0,15			
0,20	1012	13,9	− 0,20			
0,29	1010	14,3	− 0,27			
0,40	1006	8,0	− 0,38			
0,60	1002	14,8	− 0,5			
0,70	995	14,5	− 0,6			
0,85	1006	4,9	− 0,38			
1,00	1012	4,75	− 0,20	0,6	10	6
1,3	1015	4,95	− 0,15			
1,5	1020	5,15	—	0,6	10	6
2,0	1034	5,5	+ 0,3	0,7	11	6
2,5	1048	5,85	+ 0,65	0,6	10	6
3,0	1061	6,1	+ 0,95	0,6	10	6
3,5	1075	6,3	+ 1,25	0,7	11	6
4,0	1091	6,5	+ 1,60			

ist sicher kleiner als 1%. Setzen wir die Austrittsarbeit der Elektronen bei Oxykathoden mit $\varphi_- = 1$ Volt in Rechnung, so erhalten wir aus den Werten von ΔW_h für $I_a = 0{,}6$ und 0,7 Amp. einen Wert p von der Größenordnung $p = 0{,}5\%$. Überschreitet der Strom einen bestimmten Wert I_a, den wir mit Wehnelt[1]) als Grenzstrom bezeichnen wollen und der bei den Messungen der Tabelle 7 den Wert $I_a = 0{,}85$ Amp. hat, so springt die Entladung plötzlich in eine andere Entladungsform um, bei der die positiven Ionen am Stromübergang mehr beteiligt sind. Ihr Anteil nimmt mit weiter wachsendem Strom stetig zu und scheint sich unter Berücksichtigung der Rückwärme aus dem Gasraum in der oben angegebenen Weise einem Grenzwert von rund 5% zu nähern. Berechnen wir aus der Oberfläche der Kathode den bei $T = 990^0$ C zu erwartenden Emissionsstrom gemäß dem Richardsonschen Gesetz: $i = F \cdot A \cdot T^2 e^{-b_0/T}$, so erhalten wir für $b = 10000^0$ und $A = 10 \cdot 10^{-3}$ Amp./(cm² grad²) — dies sind die für die vorliegende hochaktive Kathode wahrscheinlichsten Werte — einen Sättigungsstrom von etwa 0,8 bis 0,9 Amp. Wir können also mit einigem Vorbehalt[2]) den Grenzstrom zunächst gleich dem Sättigungsstrom der Kathode bei der betreffenden Temperatur setzen, wie dies von Wehnelt und Eisenmann[3])

[1]) A. Wehnelt, Phys. ZS. **5**, 680—681, 1904; Ber. d. phys.-mediz. Soc. Erlangen **37**, 264—269, 1905; Ann. d. Phys. **19**, 138—156, 1906; Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Berlin **4**, 86—99, 1925.

[2]) Für größere Stromdichten (höhere Elektronenausbeute) dürfte zunächst durch den Versuch Fig. 2 nur bewiesen sein, daß der Grenzstrom in einem Zusammenhang mit dem Elektronensättigungsstrom der Kathode steht.

[3]) A. Wehnelt, Ergebnisse usw. S. 94 und 99; K. Eisenmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**. 725—730, 1910.

für Glühkathodenentladungen bei niederen Gasdrucken nachgewiesen ist. Der Übergang von der einen Entladungsform (*a*) in die andere (*b*) beim Überschreiten des Grenzstromes ist durch einen Sprung des Spannungsabfalles am Kolben gekennzeichnet. Während unterhalb der Grenzstromstärke der Spannungsabfall (unter Berücksichtigung der Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen) nahe gleich der Ionisierungsspannung ist, sinkt der Spannungsabfall nach Überschreiten der Grenzstromstärke plötzlich auf den für den abnormen Niederspannungsbogen charakteristischen niedrigen Wert von 5 bis 6 Volt und steigt mit weiter wachsendem Strom dann langsam an. Es werden zwar auch bei der Entladungsform (*a*) Werte für den Spannungsabfall (z. B. 8 Volt bei 0,40 Amp.) beobachtet, die unterhalb der niedrigsten Anregungsspannung liegen; doch sind diese Werte im Gegensatz zu den niedrigen Werten der Entladungsform (*b*) sehr labil.

Aus den Messungen der Tabelle 7 und aus den Messungen, die den Kurven Fig. 2 zugrunde liegen, geht wohl hervor, daß die Entladungsform (*a*) in die Entladungsform (*b*) dann übergeht, wenn die Glühkathode nicht mehr einen Überschuß von Elektronen abzugeben vermag. Wir könnten nun weiter folgern: Durch Erhöhung des Anteils der positiven Ionen am Stromübergang sucht sich die Entladung selbst weiter aufrechtzuerhalten; die Kathode wird dadurch wieder in einen Zustand gebracht, bei dem sie die für den Stromübergang erforderlichen Elektronen emittieren kann. Unsere Messungen zwingen uns aber nicht zu einer derartigen „teleologischen" Betrachtungsweise, vor der vor allem Seeliger[1]) nachdrücklichst warnt. Sicher ist, daß sich die Kathode beim Überschreiten des Grenzstromes durch eine Zunahme des Anteils der Ionen aufheizt. Nach den Messungen Tabelle 7 sieht es weiter so aus, als ob diese Aufheizung nur von einem konstanten Bruchteil des Überschusses des Stromes über den Grenzstrom herrührte, so daß sich der Ionenanteil schließlich einem Grenzwert von 6% nähert. Wir können aber nicht ohne weiteres behaupten, daß die Kathode nur so hoch aufgeheizt wird, daß gerade der erforderliche Elektronenstrom von ihr abgegeben werden kann, oder mit anderen Worten, daß der Betrag des Anteils der Ionen *nur* durch die Forderung nach einer genügenden Elektronenemission der Kathode festgelegt wird. Die Beobachtung, daß die Temperatur der Kathode unter sonst gleichen Verhältnissen in verschiedenen Gasen verschieden hoch steigt, weist jedenfalls darauf hin, daß für die Höhe des Anteils der positiven Ionen am Stromübergang noch andere[2]) Bedingungen mindestens mitbestimmend sein können.

[1]) R. Seeliger, Gasentladungen. Leipzig 1927. Insbesondere S. 346.
[2]) Vgl. A. Gehrts, ZS. f. techn. Phys. **13**, 303—308, 350—356, 1932.

7. Bei Entnahme von Strom werden Oxydkathoden durch den Querwiderstand[1]) der Oxydschicht aufgeheizt. Wir trugen deshalb anfänglich Bedenken, Messungen des Wärmeumsatzes an Oxydkathoden auszuführen. Da wir aber durch den Einfluß des Temperaturverlaufes längs unmittelbar geheizter Thor-Molybdänkathoden gezwungen wurden, mittelbar geheizte Kathoden zu benutzen, und da ferner mittelbar geheizte Kathoden mit einer Elektronen emittierenden Thorschicht nur sehr schwer herzustellen sind, so ließ sich die Verwendung von mittelbar geheizten Oxydkathoden nicht umgehen. Die an diesen Kathoden — in der oben angegebenen Weise — durch Messung des Wärmeumsatzes ermittelten Ionenanteile sind nun sicher deshalb zu hoch, weil die Kathoden wegen des Querwiderstandes der Oxydschicht wohl bei der Stromentnahme zusätzlich aufgeheizt werden, nicht aber bei der Einstellung durch Erhöhung der Heizenergie auf die gleiche Temperatur. Wäre der Anteil der Ionen proportional der Stromstärke, dann könnten wir den Einfluß des Querwiderstandes dadurch ermitteln, daß wir den Wärmeumsatz einmal mit Gleichspannung an den Anoden und dann mit Wechselspannung bestimmten. Da aber der Anteil der Ionen annähernd proportional dem Überschuß des Stromes über den Grenzstrom ist, also mit wachsender Stromstärke zunimmt, so erhalten wir schon hierdurch bei Benutzung von Wechselspannung eine vermehrte Temperaturerhöhung der Kathode, die sich über die bei Wechselstrom (pulsierendem Gleichstrom) vergrößerte Aufheizung durch den Querwiderstand überlagert, wie die folgenden, an der gleichen Kathode unmittelbar hintereinander vorgenommenen Messungen mit Gleichstrom und Zweiphasen-Wechselstrom zeigen:

I_a (arithmetischer Mittelwert) Amp.	T (Gleichspannung) ° C	T (Wechselspannung) ° C
0	1020	1020
2,0	1022	1031
2,5	1035	1049
3,0	1050	1068
3,5	1068	1090

Aus diesen Beobachtungen geht weiter hervor, daß der Anteil der Ionen einwandfrei nur mit Gleichspannung gemessen werden kann.

[1]) H. Rothe, ZS. f. Phys. **36**, 742, 1926; J. Kroczek u. E. Lübcke. Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **9**, Heft 2, 252—261, 1930; A. Gehrts, ZS. f. techn. Phys. **13**, 192—195, 1932.

Läßt sich ein Schroteffekt der Photonen mit dem Auge beobachten?

Von **R. Bowling Barnes** [1]) und **M. Czerny** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1932.)

Entsprechend dem Schroteffekt der Elektronen muß man einen Schroteffekt der Photonen erwarten, d. h. ein Strom von Photonen muß bei konstant gehaltenen äußeren Bedingungen statistische Schwankungseffekte zeigen, die bei kleinen Photonenzahlen große prozentische Werte erreichen müssen. In den vorliegenden Untersuchungen wird gezeigt, daß das dunkeladaptierte Auge eine so große Empfindlichkeit besitzt, daß es Lichtblitze, bestehend aus 40 bis 90 Photonen, schon wahrnehmen kann. Die dann zu erwartenden statistischen Schwankungen liegen gerade an der Grenze des Unterscheidungsvermögens des Auges, so daß die Möglichkeit besteht, daß gewisse Helligkeitsschwankungen, die man beim Beobachten schwächster Lichtquellen wahrnimmt, mindestens zum Teil auf dem Schroteffekt der Photonen beruhen.

Wenn ein Strom von Elektronen von einer Glühkathode ausgeht, so zeigt er auch bei konstant gehaltenen äußeren Bedingungen gewisse zeitliche Schwankungen, die darauf beruhen, daß der Austritt der einzelnen Elektronen aus der Glühkathode unabhängige Elementarvorgänge darstellt und daher den bekannten statistischen Schwankungsgesetzen gehorcht. In einem kurzen Zeitintervall τ treten bald etwas mehr, bald weniger Elektronen aus der Glühkathode aus und nur der Mittelwert über einen langen Zeitraum ergibt sich als konstant. Diese Erscheinung ist unter dem Namen Schroteffekt[2]) bekannt und hat sich sehr befriedigend theoretisch und experimentell quantitativ untersuchen lassen. Es ist das ein typischer Fall einer von der Natur gesetzten Grenze der Meßgenauigkeit. Man kann den wirklichen mittleren Wert eines solchen elektrischen Stromes nicht mit beliebiger Genauigkeit messen, wenn man eine bestimmte Dauer der Meßzeit vorschreibt, es besteht vielmehr ein vorher angebbarer Fehlerbereich. Ganz entsprechende Verhältnisse müssen bei einem Lichtstrom vorliegen, der von einem glühenden Körper ausgeht. Hier treten die Photonen an Stelle der Elektronen. Es sind also bei schwächsten Lichtquellen unregelmäßige Intensitätsschwankungen zu erwarten, die man als Schroteffekt der Photonen bezeichnen kann. Soweit beim Beobachten schwächster Lichtquellen überhaupt Schwankungen wahrgenommen worden sind, scheint man sie immer rein physiologischen Ursachen zugeschrieben

[1]) U. S. National Research Fellow.

[2]) W. Schottky, Ann. d. Phys. **57**, 541, 1918; **68**, 157, 1922.

zu haben. Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit der physikalisch zu erwartende Schroteffekt für das Auge erkennbar ist[1]) und zu Schwankungswahrnehmungen führt, die dann mindestens zum Teil nicht physiologisch bedingt sind.

Das Prinzipielle der Beobachtungsmethode. Das Nächstliegende, um zu prüfen, ob das Auge die Schwankungserscheinungen wahrnehmen kann, ist der direkte Versuch. Man kann etwa folgendermaßen vorgehen: Man macht in eine dünne Blechtafel etwa 50 genau gleichgroße Löcher, unregelmäßig verteilt auf eine Fläche von etwa 15 cm Durchmesser und durchstrahlt sie diffus von der Rückseite mit schwachem Licht von regulierbarer Helligkeit. Man kann dann prüfen, ob die Lichtquellen alle gleichmäßig und ruhig zu strahlen scheinen oder ob ein gewisses Flackern und Schwanken eintritt, besonders wenn man zu schwächsten Intensitäten übergeht. Der positive Ausfall eines solchen Versuches ist für die Bejahung der Hauptfrage unbedingt notwendig, aber doch nicht hinreichend; denn das Beobachten mit dunkeladaptierten Augen bietet große Schwierigkeiten und Unsicherheiten. Vor allem ist der Umstand störend, daß das dunkeladaptierte Auge im Gebiet der Fovea centralis fast nichts wahrnimmt und daher jeder leuchtende Punkt, den man fixieren will, sofort verschwindet. Man muß daher mit pheripheren Teilen der Netzhaut beobachten und kann sich schwer von der Vermutung frei machen, daß alle Schwankungserscheinungen, die man wahrnimmt, im Auge zustande kommen und nicht reelle Intensitätsschwankungen der einzelnen Lichtquellen sind. Um diese Unsicherheit in der Beurteilung der Beobachtungen zu verringern, schien es uns zweckmäßig, mehr das Quantitative der Erscheinungen zu erfassen und zunächst zu berechnen, was für Schwankungseffekte aus rein statistischen Gründen zu erwarten sind. Wenn ein Photonenstrom ins Auge fällt, dessen Stärke durch die Angabe gekennzeichnet ist, daß durchschnittlich n Photonen in einer Zeit τ ins Auge fallen, so ergibt die Poissonsche Formel[2])

$$w(z) = \frac{n^z}{e^n \cdot z!}$$

---

[1]) Von einem erfolglosen Versuch, den Schroteffekt mit Hilfe von lichtelektrischen Zellen nachzuweisen, berichtet ausführlich N. Campbell, Proc. Cambridge Phil. Soc. **15**, 310, 513, 1908. Schwankungserscheinungen bei der Röntgenstrahlemission sind nachgewiesen von H. J. Cohn-Peters u. F. Lange, Ann. d. Phys. **4**, 453, 1930.

[2]) Vgl. etwa R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik. Sammlung Vieweg, Heft 48, S. 17, 1920.

die Wahrscheinlichkeit $w(z)$, in einem solchen Zeitraum τ gerade z Photonen anzutreffen statt der durchschnittlichen Zahl von n. Die Größe $n - z$ kennzeichnet also die Schwankung und $\frac{n-z}{n}$ die prozentuale Schwankung im Einzelfall. Die Wahrscheinlichkeit, eine Schwankung zu finden, die zwischen den Werten z_1 und z_2 liegt, ergibt sich durch Summation

$$W(z_1 z_2) = \sum_{z_1}^{z_2} \frac{n^z}{e^n \cdot z!}.$$

Die Formel ist rein statistischer Natur und enthält nichts, was sich auf ihre Anwendung auf Photonen bezieht. Wenn n größer als etwa 10 ist, so ist es zweckmäßig, die Formel mit Hilfe der Stirlingschen Formel umzugestalten, um das direkte Berechnen der Fakultäten zu vermeiden. Man erhält dann den Ausdruck

$$w(z_1 z_2) = \sum_{z_1}^{z_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi z}} \cdot e^{z-n} \cdot \left(\frac{n}{z}\right)^z.$$

Für sehr große Werte von n und z-Werte, die nur wenig von n abweichen, kann man statt dessen das Gaußsche Fehlerintegral in der Form

$$w(z_1 z_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \int_{z_1}^{z_2} e^{-\frac{(z-n)^2}{2n}} \cdot dz$$

anwenden und hat dann den Vorteil, für diese Funktion Zahlentabellen zur Verfügung zu haben.

Mit diesen Formeln wurden einige Fälle durchgerechnet und die Ergebnisse in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Figur dürfte nach den Angaben ihrer Unterschrift verständlich sein. In ihr kommt das bekannte statistische Gesetz deutlich zum Ausdruck, nach dem die prozentualen Schwankungen um so kleiner werden, je mehr unabhängige Partner am Zustandekommen eines Ereignisses beteiligt sind. Um eine kurze Ausdrucksform zu haben, wollen wir im folgenden sagen, daß mit Schwankungen, die außerhalb der Kurven I und VI liegen, nicht zu rechnen ist, da die Wahrscheinlichkeit, sie anzutreffen, nur $2 \cdot 0{,}001$ ist.

Wenn man diese Aussagen der Statistik auf die Beobachtungen mit dem Auge anwenden will, muß man die folgende Eigenschaft des Auges berücksichtigen: Läßt man dauernd Strahlung in das Auge fallen, so ist der Helligkeitseindruck abhängig von der Stärke des Photonenstromes, d. h. von der Anzahl Photonen pro Sekunde und unabhängig von der Dauer. Läßt man aber nur einen kleinen Bruchteil einer Sekunde Strahlung

in das Auge fallen, so ist der Helligkeitseindruck nicht vom Photonenstrom, sondern von der Zahl der Photonen abhängig, die in diesem kurzen Intervall ins Auge fallen. Läßt man z. B. die gleiche Photonenzahl in einer noch kürzeren Zeit ins Auge gelangen, so entsteht keine stärkere Helligkeitswahrnehmung, obgleich ja ein stärkerer Photonenstrom ins Auge fällt. Der kurze Zeitraum, wo der Helligkeitseindruck von der Gesamtzahl der Photonen abhängig ist, liegt für das helladaptierte Auge in der Größenordnung von $^1/_{20}$ Sekunde, für das dunkeladaptierte Auge und geringste Intensitäten unterhalb von etwa $^1/_2$ Sekunde. Seinen jeweils größten Wert wollen wir als *Summationszeitraum* des Auges bezeichnen.

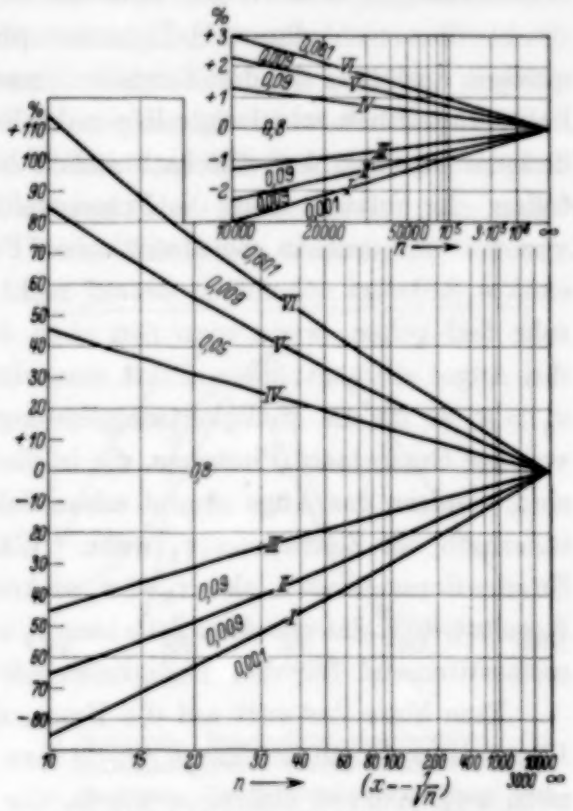


Fig. 1. Die Zahlen n auf der Abszissenachse geben an, wieviel Photonen durchschnittlich auf die Pupille treffen. Die Ordinaten geben an, welche prozentische Abweichungen statistischer Natur dabei zu erwarten sind. Durch die Kurven I bis VI wird das Feld in 7 Gebiete geteilt. In jedem Gebiet ist angegeben, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, eine prozentische Schwankung anzutreffen, die in das betreffende Gebiet fällt.

Man kann daher die obigen Aussagen der Statistik sofort auf die folgende Beobachtungsmethode anwenden: Man denke sich wieder die etwa 50 genau gleichen, praktisch punktförmigen[1]), schwachen Lichtquellen auf einer Fläche von etwa 15 cm Durchmesser unregelmäßig verteilt. Die Lichtquellen sollen nun aber nicht dauernd strahlen, sondern alle gleichzeitig immer nur eine bestimmte kurze Zeitdauer von

[1]) Eine flächenhafte, gleichmäßig intensive Lichtquelle gilt dann als punktförmig, wenn eine Verkleinerung ihrer Fläche durch eine entsprechende Intensitätssteigerung der Lichtquelle für die Wahrnehmung durch das Auge vollständig ausgeglichen wird. Für den Helligkeitseindruck ist dann also nur die Anzahl Photonen bestimmend, die pro Sekunde von ihr ins Auge fallen, dagegen ihre Flächenausdehnung gleichgültig. Der größte räumliche Winkel, unter dem eine Fläche noch als punktförmig erscheint, kann als Summationswinkelraum des Auges bezeichnet werden. Er ist für das dunkeladaptierte Auge wesentlich größer als für das helladaptierte. Vgl. hierzu F. Löhle, Über die Abhängigkeit des Reizschwellenwertes vom Sehwinkel. ZS. f. Phys. **54**, 137, 1929.

etwa 0,1 Sekunde, die noch innerhalb des Summationszeitraumes liegt, leuchten. Dann gelangt von jeder bei einem solchen Aufblitzen eine bestimmte Menge Photonen ins Auge des Beobachters. Wir wollen kurz von der Anzahl Photonen eines Blitzes sprechen. Wenn n die durchschnittliche Anzahl Photonen pro Blitz ist, so kann man aus Fig. 1 entnehmen, was für Schwankungen zu erwarten sind, und diese Schwankungszahlen bestimmen direkt die verschiedenen Helligkeitsempfindungen, die die einzelnen Lichtquellen auslösen, da die Zeitdauer innerhalb des Summationszeitraumes liegt. Begrifflich schwieriger liegen die Verhältnisse, wenn die Lichtquellen dauernd strahlen und durchschnittlich N Photonen pro Sekunde ins Auge fallen. Es entsteht dann die Frage, welche Zeitdauer τ und welchen Wert von $n = N\tau$ man in die statistischen Formeln einsetzen soll. Eine ganz exakte Antwort scheint es darauf nicht zu geben, doch wird man nicht sehr fehl gehen, wenn man den oben definierten Summationszeitraum τ des Auges einführt; denn wählt man einen wesentlich größeren Zeitraum, $\tau_1 > \tau$, so ist die Helligkeitsempfindung des Auges nicht mehr abhängig von der Gesamtzahl Photonen, die in diesem Zeitraum τ_1 ins Auge gefallen sind, sondern das Auge nimmt schon Schwankungen des Photonenstromes innerhalb des Zeitraumes τ_1 wahr. Wählt man ihn aber kürzer als den Summationszeitraum, also $\tau_2 < \tau$, so kommt man auch zu einem falschen Resultat, weil die vor dem Zeitraum τ_2 ins Auge gelangten Photonen noch mitbestimmend für den Helligkeitseindruck sind.

Eine klare Antwort auf die Frage, ob das Auge den Schroteffekt der Photonen wahrnehmen kann, würde man also erhalten, wenn man in Fig. 1 noch zwei Kurven eintragen würde, die angeben, wieviel Prozent Helligkeitsunterschied das Auge noch wahrnehmen kann, wenn bei einem Blitz eine bestimmte, auf der Abszissenachse angegebene Zahl von Photonen ins Auge fällt. Liegt diese Kurve überall außerhalb der Kurvenzüge I und VI, so kann man keinen Schroteffekt mit dem Auge wahrnehmen, liegt sie für gewisse Photonenzahlen innerhalb der Kurven I und VI, so kann man erwarten, in diesem Bereich von Photonenzahlen Schwankungseffekte zu sehen. Die Bestimmung des Verlaufes dieser Kurve des Unterscheidungsvermögens des Auges ergibt sich daher als experimentelle Aufgabe.

Aus Fig. 1 kann sofort folgender Schluß gezogen werden: Wenn mehr als 10^5 Photonen durchschnittlich an einem Blitz beteiligt sind, so bleiben die statistischen Schwankungen unterhalb von 1% (mit einer Wahrscheinlichkeit von mindestens 0,998). Unterschiede von 1% stellen aber ungefähr die untere Grenze des Unterscheidungsvermögens des Auges unter günstigsten Bedingungen dar. Wenn daher mehr als 10^5 Photonen an einem

Blitz beteiligt sind, besteht keine Aussicht, einen Schwankungseffekt wahrzunehmen. Es ist also nur aussichtsvoll, bei kleineren Photonenzahlen danach zu suchen.

Die experimentellen Hilfsmittel bei den Beobachtungen. Wir haben versucht, zu den Fragen experimentell Stellung zu nehmen, doch tragen unsere Versuche noch etwas den Charakter des Vorläufigen und Orientierenden. Es liegt dies im wesentlichen an dem Resultat, das wir vorwegnehmend etwa so aussprechen können: Wenn das Auge auch nur ungefähr zehnmal empfindlicher wäre als es ist, so wäre der Schroteffekt so deutlich, daß man das Licht der schwachen Sterne vom Himmel „heruntertropfen" sehen würde und die Korpuskulartheorie des Lichtes wohl eine andere Entwicklung genommen hätte. Wenn das Auge andererseits zehnmal unempfindlicher wäre, so würde die Beobachtung eines Schroteffektes ausgeschlossen sein. In Wirklichkeit hat sich ergeben, daß das Auge gerade bis an die Grenze entwickelt ist, wo es einen Schroteffekt wahrnehmen könnte. Infolge dieses Umstandes wird es sorgfältiger Untersuchungen bedürfen, um zu entscheiden, ob es kurz davor versagt, oder die Beobachtung noch gerade ermöglicht.

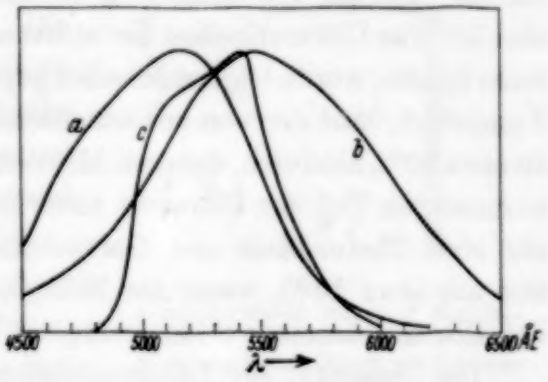


Fig. 2.
a) Spektrale Empfindlichkeitsverteilung des dunkeladaptierten Auges (Stäbchenkurve).
b) Spektrale Empfindlichkeitsverteilung des helladaptierten Auges (Zapfenkurve).
c) Spektrale Intensitätsverteilung der Lichtquelle mit Filtern.

Es wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: Als primäre Lichtquelle diente eine 100 Watt-Nitra-Projektionslampe für 220 V. Die Spannung wurde durch einen regulierbaren Widerstand und ein Präzisionsvoltmeter konstant gehalten. Vor der Lampe standen als Strahlungsfilter: 16 mm konzentrierte $CuSO_4$-Lösung, Schottglas-Grünfilter VG 1, 2 mm dick, Schottglas-Gelbfilter GG 11, 2 mm dick und 20 mm konzentrierte Lösung von Mohrschem Salz (Eisenammoniumsulfat). Die ersten drei Filter dienten dazu, einen Spektralbereich auszusondern, in dem das dunkeladaptierte Auge größte Empfindlichkeit besitzt. In Fig. 2, Kurve *c*, ist mit willkürlichem Ordinatenmaßstab die Intensitätsverteilung der erhaltenen Strahlung dargestellt. Die Messung wurde mit einem Spektralphotometer ausgeführt und die spektrale Energieverteilung der Lichtquelle berücksichtigt. In der Figur sind noch zwei weitere Kurven ein-

getragen, von denen die Kurve *a* die relative Empfindlichkeitsverteilung des dunkeladaptierten Auges angibt, während Kurve *b* die entsprechenden Angaben für das helladaptierte Auge macht[1]). Man sieht, daß der von uns ausgesonderte Spektralbereich befriedigend in das Gebiet maximaler Empfindlichkeit des dunkeladaptierten Auges fällt, doch könnte man bei einer Wiederholung der Messung in dieser Hinsicht leicht Besseres erreichen. Es ist ja selbstverständlich, daß man gerade solche Photonen benutzen muß, für die das Auge größte Empfindlichkeit besitzt, wenn man mit möglichst kleinen Photonenzahlen Beobachtungen machen will[2]). Die Filterung mit 20 mm Lösung von Mohrschem Salz bezweckte, die Ultrarotstrahlung noch weiter zu schwächen, als dies schon durch die anderen drei Filter geschah. Die Absorption der ultraroten Strahlung war nötig für die Messung der sichtbaren Strahlung in absolutem Maße. Daß tatsächlich das Ultrarot neben der sichtbaren Strahlung keine merkliche Rolle mehr spielte, wurde folgendermaßen geprüft: Das Schottsche Blauglas BG9 3 mm stark, läßt den von uns ausgesonderten Teil des sichtbaren Spektrums zu etwa 90% hindurch, dagegen bleibt die Durchlässigkeit in dem in Betracht kommenden Teil des Ultrarots unter etwa 10%. Ließ man die Strahlung auf eine Thermosäule mit Galvanometer fallen, so sank der Ausschlag nur um etwa 10%, wenn das Blauglas eingeführt wurde. Das zeigt, daß das Ultrarot bereits vorher genügend beseitigt war.

Die Intensität der Lampenstrahlung nach dem Durchgang durch die vier Filter wurde nach zwei Verfahren in absolutem Maße gemessen. Erstens wurde die Strahlung verglichen mit der in absolutem Maße bekannten Gesamtstrahlung einer Hefnerkerze, die durch eine Blende vorschriftsmäßig abgeblendet war[3]). Als Empfangsinstrument diente eine Thermosäule mit Galvanometer. Zweitens wurde mit einem absoluten Thermoempfänger gemessen, bei dem ein dünnes, geschwärztes Platinblech einmal durch die Strahlung erwärmt wird, ein zweites Mal durch einen elektrischen Strom geheizt wird. Das Erreichen der gleichen Temperatur des Bleches bei beiden Versuchen wurde mit einer direkt hinter dem Blech aufgestellten Thermosäule kontrolliert. Beide Verfahren ergaben, in befriedigender Übereinstimmung, daß auf 1 cm² in 1 m Abstand pro Sekunde

---

[1]) Entnommen dem Lehrbuch der Physik von Müller-Pouillet, Bd. II, 1. Die Gesichtsempfindungen, bearbeitet von E. Schroedinger, S. 512, 1926.

[2]) Gerade dieser Umstand machte es unmöglich, die bisherigen Veröffentlichungen über Augenempfindlichkeit direkt zu verwenden, da diese — aus anderen Absichten unternommen — entweder mit weißem Licht oder nicht gerade dem optimal gefärbten Licht durchgeführt worden sind.

[3]) Vgl. W. Gerlach, Phys. ZS. **14**, 577, 1913.

$1{,}1 \cdot 10^{-6}$ Wattsec. fallen. Nimmt man als mittlere Wellenlänge des Spektralbereiches 5300 Å an, so trägt ein Photon den Energiebetrag

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6{,}55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5300 \cdot 10^{-8}} = 3{,}7 \cdot 10^{-12}\ \text{Erg},$$

$$= 3{,}7 \cdot 10^{-19}\ \text{Wattsec}.$$

Es fallen also auf 1 cm² in 1 m Abstand pro Sekunde $2{,}97 \cdot 10^{12}$ Photonen. Diese Photonenzahl ist für die eigentlichen Versuche viel zu groß, es war aber nötig, von einer so intensiven Strahlungsquelle auszugehen, um die absolute Strahlungsmessung mit einiger Genauigkeit durchführen zu können. Die weitere Schwächung der Strahlungsintensität erfolgte durch den Aufbau, wie er in Fig. 3 angedeutet ist. Die Strahlungsquelle mit den Farbfiltern und einer rotierenden Sektorscheibe stand an einem Ende eines langen dunklen Kellerganges. In 46 m Abstand von der Strahlungsquelle war der Kellergang durch eine Querwand mit einer Tür abgeschlossen. Eine runde Öffnung von 20 cm Durchmesser in der Tür ließ die Strahlung in einen zweiten ganz dunklen Raum fallen, in dem die Beobachtungen stattfanden. In 1 m Abstand von der Türöffnung fiel die Strahlung auf einen etwa 25×20 cm² großen $MgCO_3$-Schirm. Infolge des Abstandes von 47 m und eines Einfallswinkels von 30° gelangten also

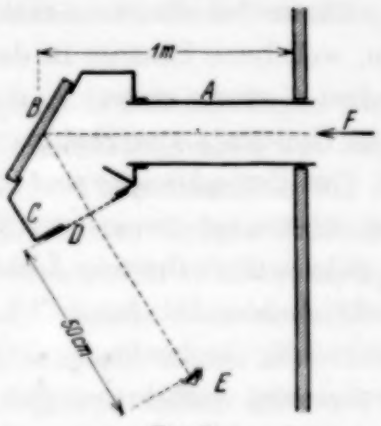


Fig. 3.
A geschwärztes Rohr; *B* $MgCO_3$-Schirm; *C* geschwärzter Kasten; *D* geschwärztes Blech mit Löchern als Sekundärlichtquellen; *E* Auge des Beobachters; *F* einfallendes Licht der 46 m entfernten Lampe.

$$\frac{2{,}97 \cdot 10^{12} \cdot \cos 30^0}{47^2} = 1{,}16 \cdot 10^9\ \text{Photonen}$$

pro Sekunde auf 1 cm² des Schirmes. Wie Fig. 3 zeigt, ist der Magnesiaschirm in einen schwarzen Kasten eingebaut, der bei *D* eine runde Öffnung von 16 cm hat. Vor diese Öffnung wurden dünne, geschwärzte Blechtafeln gestellt, in die etwa je 50 gleich große Löcher (0,4 bis 2 mm Durchmesser) gebohrt waren, die als sekundäre Lichtquellen dienten. Bei *E* befindet sich das Auge des Beobachters. Wenn angenommen wird, daß der Magnesiaschirm ideal zerstreuend wirkt, der Durchmesser der Löcher b ist, der Durchmesser der Augenpupille a und der Abstand zwischen den Löchern und der Augenpupille r ist, so beträgt die Anzahl Quanten, die pro Sekunde durch

die Augenpupille dringt, bei Berücksichtigung des Lambertschen Cosinusgesetzes

$$\frac{1{,}16 \cdot 10^9 \cdot \frac{1}{4} a^2 \pi \cdot \frac{1}{4} b^2 \pi}{\pi \cdot r^2} = 2{,}28 \cdot 10^8 \frac{a^2 b^2}{r^2} .$$

Wir haben für die weiteren Rechnungen immer die Annahme gemacht, daß der Durchmesser der Augenpupille 0,8 cm beträgt, ein Wert, den wir aus der Literatur übernommen, aber nicht im einzelnen Falle nachgeprüft haben. Ferner wurden die meisten Beobachtungen mit einem Augenabstand $r = 50$ cm ausgeführt.

Die so berechnete Anzahl der Photonen dürfte noch etwas zu groß sein, weil beim Eintritt in das Auge und beim Durchdringen der Augenmedien Verluste eintreten, doch schien es uns für das Folgende zulässig, diese Umstände zunächst zu vernachlässigen.

Die Beobachtungen und Ergebnisse. Wir haben zunächst geprüft, ob man überhaupt etwas von Schwankungen wahrnimmt, wenn man sich 50 gleichartige schwache Lichtquellen von optimaler Färbung in der oben beschriebenen Art herstellt[1]), sie kontinuierlich brennen läßt, und alle gleichmäßig beobachtet. Die Mehrzahl der Beobachter, denen wir die Erscheinung vorführten, gab an, solche Schwankungen zu beobachten. Besonders erklärten einige, das kurzzeitige Verlöschen oder hellere Aufblitzen einzelner Lichtpunkte gesehen zu haben. Einige sprachen allerdings auch davon, scheinbare Verlagerungen einzelner Lichtpunkte zu sehen. Wie schon eingangs betont, sind die Beobachtungen nicht einfach auszuführen. Der naive Beobachter sieht immer Schwankungen dadurch, daß die Fovea centralis bei Dunkeladaptierung praktisch blind ist und infolgedessen jeder Punkt, den man fixieren will, sofort verschwindet. Andererseits scheint es unter den kritischen Beobachtern, die diesen Fehler vermeiden wollen, auch solche zu geben, die zu weit gehen und jede Schwankungserscheinung im peripheren Gesichtsfeld sofort als durch das Auge bedingt erklären und sich dadurch in gewissem Sinne das erforderliche naive Beobachten der Erscheinung verderben. Wir glauben, das Ergebnis folgendermaßen zusammenfassen zu können: Das Resultat der Versuche

[1]) Wenn es sich darum handelt, mit möglichst einfachen Mitteln nur qualitativ das Auftreten von Schwankungen zu beobachten, so kann man eine Dunkelkammerlampe mit einem Grünfilter nehmen, wie sie zur Entwicklung panchromatischer Platten benutzt werden. Auf das Lichtfilter gibt man erst eine dicke Lage weißes Papier, dann ein schwarzes Papier mit entsprechenden Löchern. Die Helligkeit der Löcher reguliert man mit einem Schiebewiderstand vor der Lampe und durch Abstandsänderung des Kopfes. Sie dürfen erst nach mehreren Minuten Aufenthalt im Dunkeln wahrnehmbar werden.

ist im wesentlichen positiv. Die Schwankungserscheinungen sind erst wahrzunehmen, wenn man mit so geringen Intensitäten arbeitet, daß man ziemlich nahe an der Grenze der Leistungsfähigkeit des dunkeladaptierten Auges ist. Die Mehrzahl der Beobachter hat angegeben, Schwankungserscheinungen wahrnehmen zu können. Kein Beobachter hat angegeben, bis zur verschwindenden Intensität nur den Eindruck von ruhigen Lichtpunkten ohne jede Schwankungen zu haben. Dagegen haben einzelne Beobachter gesagt, daß sie den Eindruck haben, daß alle Schwankungserscheinungen mit mehr oder minder willkürlichen Bewegungen des Auges verknüpft sind und sie nicht zugeben möchten, daß es sich um reelle Schwankungen der Lichtquelle handelt.

Entsprechend den im ersten Absatz dargelegten Betrachtungen wurde nun versucht, etwas quantitativer die Empfindlichkeitsgrenzen des Auges zu untersuchen. Zuerst wurde geprüft, welche Photonenzahlen bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen die untere Grenze darstellen. Es ergab sich, daß ein dauernder Strom von etwa 80 bis 150 Photonen pro Sekunde auf die Augenpupille fallen muß, um gerade noch einen Lichteindruck hervorzurufen[1]). Läßt man die Lichtquelle immer nur 0,1 sec aufblitzen, so müssen 40 bis 90 Photonen mit jedem solchen Blitz auf die Pupille treffen, um eine Lichtwahrnehmung auszulösen. Diese Zahlen für den unteren Schwellenwert fallen, wie bekannt, für verschiedene Beobachter natürlich etwas verschieden aus. Sie scheinen auch für den einzelnen Beobachter nicht ganz konstant zu sein, sondern von seinem allgemeinen Ermüdungszustand abzuhängen. Die Genauigkeit, mit der sich für den einzelnen Beobachter der Schwellenwert n bestimmen läßt, kann etwa durch die Angabe gekennzeichnet werden, daß n Photonen noch gerade wahrgenommen werden, dagegen $n/2$ bestimmt nicht mehr.

---

[1]) H. Buisson, Journ. de physique **7**, 67, 1917, gibt $12{,}6 \cdot 10^{-10}$ erg/sec als minimalen Lichtstrom von einer punktförmigen Lichtquelle an bei 0,57 cm² Pupillenfläche und einer wirksamen Wellenlänge von 0,55 μ. Das ergibt umgerechnet 353 Quanten pro Sekunde; H. N. Russell, Astrophys. Journ. **45**, 60, 1917, findet unter gleichen Voraussetzungen $7{,}7 \cdot 10^{-10}$ erg/sec, entsprechend 215 Quanten pro Sekunde, und P. Reeves, ebenda **46**, 167, 1917, gibt an $17{,}1 \cdot 10^{-10}$ erg/sec, entsprechend 479 Quanten pro Sekunde. Der wesentliche Unterschied gegen unsere Messungen dürfte darin liegen, daß von diesen Forschern nur ein einzelner Lichtpunkt beobachtet wurde, ferner benutzten sie nicht spektral so eng eingegrenztes Licht. Ausgedehnte Untersuchungen über die Grenzen der Augenempfindlichkeit machten in den letzten Jahren auch W. Noddack und Mitarbeiter. Bisher sind von ihnen aber nur kurze Notizen in den Tätigkeitsberichten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt erschienen (ZS. f. Instrkde. **50**, 233, 1930; **51**, 174, 1931).

Die benutzte Leuchtdauer von 0,1 sec ist kürzer als der Summationszeitraum des dunkeladaptierten Auges. Das Unterbrechen der Strahlung wurde durch eine große rotierende Blende bewirkt. Als Antrieb wurde ein Wechselstromsynchronmotor benutzt, wodurch die Konstanz der Tourenzahl garantiert war, doch betrug die Umlaufszeit des Motors 0,6 sec, was sich als etwas kurz erwies. Es zeigte sich nämlich, daß bei den geringsten Helligkeiten, die gerade noch mit Mühe wahrgenommen werden konnten, die einzelnen Lichtblitze nicht mehr deutlich voneinander getrennt erschienen. Es bedeutet das also einen Summationszeitraum von etwa $^1/_2$ sec. Doch war bei ganz geringfügiger Steigerung der Helligkeit sofort das getrennte Aufblitzen der Lichtquellen deutlich. Daß der Summationszeitraum an der Wahrnehmungsgrenze von der Größenordnung $^1/_2$ sec sein muß, kann auch aus dem oben mitgeteilten Beobachtungsresultat gefolgert werden, wonach als dauernder Lichtstrom etwa doppelt so viele Quanten pro Sekunde ins Auge fallen müssen als beim einzelnen kurzen Aufblitzen.

Da die oben angegebenen Photonenzahlen, die nötig sind, um bei einem Blitz gerade noch einen Lichteindruck hervorzurufen, bei 40 bis 90 liegen, so kann man aus Fig. 1 entnehmen, daß recht bedeutende Schwankungen von 30 bis 45% zu erwarten sind. Es scheint daher von vornherein nicht ausgeschlossen, daß das Auge solche Unterschiede wahrnehmen kann, im besonderen ist die Möglichkeit gegeben, daß, wenn die Strahlungsintensität schon durchschnittlich am Schwellenwert liegt, im Einzelfall solche Unterschreitungen des Schwellenwertes vorkommen, daß der betreffende Lichtpunkt für das Auge verschwindet. Es kommt also — wie schon eingangs besprochen — darauf an, das Unterscheidungsvermögen des Auges für Intensitätsunterschiede unter den gegebenen Bedingungen zu bestimmen.

Wir sind experimentell so vorgegangen, daß wir uns zunächst Graufilter herstellten. Gelatine wurde mit schwarzer Tusche grau gefärbt und dann auf Glasplatten ausgegossen. Es ergaben sich Filter, die um 67, 37, 13 und 9% die Strahlung schwächten. Diese Graufilter wurden direkt vor die Blechplatten mit den Löchern gesetzt. Sie waren so groß, daß sie alle Löcher der linken oder rechten Hälfte des Gesichtsfeldes bedeckten. Es wurde dann geprüft, ob man den Helligkeitsunterschied der beiden Gesichtsfeldhälften erkennt. Es zeigte sich, daß es einen großen Unterschied ausmachte, ob man die ungleichen Gesichtsfelder beliebig häufig aufblitzen ließ, bis der Beobachter sich in Ruhe ein Urteil gebildet hatte, oder ob man verlangte, daß er bereits nach einmaligem Aufblitzen sein Urteil aus-

sprechen sollte. Das Resultat war so, daß man bei der ersten Beobachtungsart — also mehrmaligem Aufblitzen — noch Unterschiede wahrnehmen konnte, wie sie bei den spontanen Schwankungen eines entsprechenden Photonenstromes auftreten, dagegen bei der zweiten Beobachtungsart wesentlich gröbere Unterschiede erforderlich waren. Die erste Beobachtungsart — also mehrmaliges Aufblitzen — bietet wohl dem Auge eine leichtere Aufgabe als das Beobachten des Schroteffektes, die zweite Beobachtungsart dagegen eine schwerere Aufgabe, weil bei der Frage nach der Beobachtbarkeit des Schroteffektes gar nicht verlangt wird, daß der Beobachter jede genügend große Schwankung einer Lichtquelle wahrnimmt, sondern es genügt, wenn er hin und wieder eine wahrnimmt. Jedenfalls zeigt das Resultat, daß die Grenze der Leistungsfähigkeit des Auges sehr nahe mit den spontanen Schwankungen schwächster Lichtströme zusammenfällt. Bei einer Wiederholung der Messungen zur noch genaueren Festlegung der Grenzwerte dürfte es sich vielleicht empfehlen, eine Apparatur zu bauen, bei der beide Gesichtsfeldhälften im allgemeinen mit gleicher Intensität in regelmäßigen Zeitabständen aufblitzen und nur für die Zeit eines Aufblitzens — ohne Wissen des Beobachters — eine Gesichtsfeldhälfte geschwächt wird. Der Beobachter hätte anzugeben, wann und welche Gesichtsfeldhälfte geschwächt wurde, und das Ergebnis wäre schon als positiv zu werten, wenn es ihm auch nur in der Mehrzahl der Fälle gelänge, eine richtige Angabe zu machen.

Im folgenden sollen aus einer größeren Menge Beobachtungen einige Zahlen als Beleg für das oben Gesagte mitgeteilt werden:

1. Bei 2 mm-Löchern, 50 cm Augenabstand, 0,1 sec Leuchtdauer, 230 Photonen pro Blitz wurde die Lage des 37%ig. Graufilters sicher erkannt, die Lage des 13%ig. Graufilters mit einiger Mühe, aber fast immer richtig. Dem Beobachter wurde die Erscheinung beliebig oft dargeboten. Nach Fig. 1 sind bei 230 Photonen pro Blitz spontane Schwankungen bis — 20% zu erwarten.

2. Bei 1,2 mm-Löchern, 84 Photonen pro Blitz, sonst gleichen Verhältnissen, wurde die Lage des 37%ig. Graufilters immer richtig angegeben, weil das Einschalten des Filters die Lichtquellen der betreffenden Seite zum Verschwinden brachte. Dem Beobachter wurde die Erscheinung beliebig oft dargeboten. Sie war so deutlich, daß man sie wahrscheinlich auch schon bei einmaligem Aufblitzen sehen würde, wenn der Blick des Beobachters durch vorheriges Aufblitzen ohne Filter in die richtige Richtung gelenkt wäre. Bei 84 Photonen sind nach Fig. 1 spontane Schwankungen bis — 32% zu erwarten.

Bei den folgenden Beobachtungen stand die Strahlungsquelle nicht wie gewöhnlich in 47 m Abstand, sondern in 14,9 m Entfernung, wodurch genau zehnfache Photonenzahlen erzielt wurden.

3. Bei 2 mm-Löchern, 50 cm Augenabstand, 0,1 sec Leuchtdauer, 2400 Photonen pro Blitz war die Lage des 67%ig. Graufilters ganz grob sichtbar, die Lage des 37%ig. Filters noch deutlich beim einmaligen Aufblitzen zu sehen. Die Lage des 9%ig. Filters ließ sich nicht angeben. Spontane Schwankungen sind bis — 7% zu erwarten.

4. Bei 1,2 mm-Löchern, 840 Photonen pro Blitz, spontane Schwankungen bis — 10%, ergeben die Filterproben etwa die gleichen Resultate wie im vorhergehenden Falle.

5. Bei 0,8 mm-Löchern, 370 Photonen pro Blitz, spontane Schwankungen bis — 16%, war die Lage des 67%ig. Filters sofort deutlich zu sehen, dagegen begann die Lagenbestimmung des 37%ig. Filters Schwierigkeiten zu machen, wenn sie beim einmaligen Aufblitzen erkannt werden sollte.

6. Bei 0,5 mm-Löchern, 145 Photonen pro Blitz, spontane Schwankungen bis — 25%, ergibt das 67%ig. Filter Auslöschung der Lichtquellen auf der betreffenden Seite und damit sofortiges sicheres Erkennen. Das Wahrnehmen des 37%ig. Filters machte Schwierigkeiten und gelang erst, wenn die Erscheinung mehrmals dargeboten wurde.

Es war als Aufgabe hingestellt worden, in Fig. 1 eine Kurve einzuzeichnen, die das Unterscheidungsvermögen des Auges in Abhängigkeit von der Intensität angibt. Zu einer genauen Festlegung der Kurve genügen die vorliegenden Messungen noch nicht, doch deuten sie darauf hin, daß die Empfindlichkeitskurve in der Nähe der kleinsten Photonenzahlen, die überhaupt noch wahrgenommen werden, die Kurve I der Fig. 1 schneidet und in diesem Gebiet dann die Wahrnehmung des Schroteffektes der Photonen ermöglicht.

Zusammenfassend möchten wir sagen: Das dunkeladaptierte Auge nimmt schon so kleine Photonenmengen wahr (40 bis 90), daß aus statistischen Gründen Schwankungen von 30 bis 45% in diesen Photonenzahlen auftreten müssen. Diese Schwankungen liegen gerade an der Grenze des Unterscheidungsvermögens des Auges. Eine einwandfreie Bestimmung des Unterscheidungsvermögens macht Schwierigkeiten, so daß hier eine gewisse Unsicherheit bleibt. Man kann also sagen, daß das Auge gerade bis an die Grenze entwickelt ist, wo sich ein Schroteffekt der Photonen

bemerkbar macht. Es bleibt offen, ob der Ausdruck „Grenze" bedeutet, daß es die Schwankungen noch gerade wahrnimmt, oder daß es unmittelbar vorher versagt. Das Überraschende dieser Feststellung trotz ihrer Unbestimmtheit wird einem klar, wenn man berücksichtigt, daß der Empfindlichkeitsbereich des Auges über etwa 8 Zehnerpotenzen geht und gerade dort seine untere Grenze hat, wo infolge des Schroteffektes der Photonen die Helligkeitswahrnehmungen in grober Weise unbestimmt werden.

Wegen der Abreise des einen von uns nach Ablauf seines Stipendiums veröffentlichen wir die Untersuchungen in der vorliegenden, noch nicht ganz abgeschlossenen Form.

Physikalisches Institut der Universität Berlin NW 7, Reichstagsufer 7/8.

Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens.

Von **W. Lochte-Holtgreven**[1]) und **E. Eastwood** in Manchester.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Oktober 1932.)

Es wird eine neue Einordnung der Rotationsschwingungsbanden des Acetylens gegeben und die Möglichkeit des Auftretens eines *Q*-Zweiges diskutiert.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit behandeln Hedfeld und Lueg[2]) das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. Gleichzeitig und unabhängig haben wir hier Absorptionsaufnahmen von Acetylen in demselben Spektralgebiet und bei gleicher Dispersion gemacht[3]). Unsere Messungen der Banden bei $\lambda\lambda$ 10165 und 10375 Å stimmen bis auf etwa ein Zehntel Ångström systematischer Abweichung mit denen von Hedfeld und Lueg überein, so daß wir von einer ausführlichen Darstellung unserer Resultate abgesehen haben. Wir sind jedoch hinsichtlich der Einordnung der Banden wie auch hinsichtlich ihrer Struktur zu einer etwas abweichenden Auffassung gelangt.

Wie schon von Hedfeld und Lueg hervorgehoben, steht die von ihnen gegebene Einordnung der Banden zum Teil im Widerspruch zu den Auswahlregeln, die auf Grund der Symmetrieverhältnisse im Acetylen von Dennison[4]) aufgestellt wurden. Dies gilt insbesondere für die vier Banden $\lambda\lambda$ 1,54, 0,96, 0,7886 und 0,5425. Es erscheint uns weiterhin sehr fraglich, ob ein und derselbe Oberton ($3\,\nu_a$) einmal mit und daneben auch ohne „Verstimmung" gegenüber der Grundfrequenz in zwei verschiedenen Banden auftritt. Wir haben deshalb versucht, die Banden in anderer Weise einzuordnen und dabei die Intensitäten der Banden besonders berücksichtigt. Wie schon früher von uns hervorgehoben, ist die Bande bei 1,03 μ bei weitem die intensivste und dürfte somit sicher der dreifachen Grundfrequenz $3\,\nu_a$ entsprechen. Es folgen dann die drei Banden 1,0165, 0,8617, 0,7886 mit etwa gleicher Intensität; dann die Banden bei 0,8483, 0,6408

[1]) John Harling Fellow.
[2]) K. Hedfeld u. P. Lueg, ZS. f. Phys. **77**, 446, 1932.
[3]) W. Lochte-Holtgreven u. E. Eastwood, Nature Sept. 10, 1932.
[4]) D. Dennison, Rev. of mod. Phys. **3**, 280, 1931.

und 0,5425, die Hedfeld und Lueg bei 24 m Schichtdicke als gut meßbar angeben, und endlich die sehr schwache Bande bei 0,96 μ. Die neue Einordnung ist aus der Tabelle I ersichtlich.

Tabelle 1[1]).

Bande μ	ν_0	Einordnung		
		Mecke	Hedfeld u. Lueg	Lochte-Holtgreven u. Eastwood
13,7	729,27	δ_a	—	—
7,53	1 328,5	$\delta_a + \delta_s$	—	—
3,78	2 643,2	$\nu_1 - \delta_a$	—	—
3,75	2 669,7	$\nu_a - \delta_s$	—	—
3,72	2 683,0	?	—	—
3,70	2 702,2	$\nu_2 + \delta_a$	—	—
3,05	3 276,85	ν_a	ν_a	ν_a
2,56	3 897,9	$\nu_a + \delta_s$	—	—
2,44	4 092,9	$\nu_1 + \delta_a$	—	—
2,14	4 690	$\nu_1 + \delta_a + \delta_s$	—	—
1,9	5 250	$\nu_a + \nu_2$	—	$\nu_a + \nu_2$
1,54	6 500	$\nu_a + \nu_1$	$2\,\nu_a$	$\nu_a + \nu_1$
1,18	8 450	$\nu_a + \nu_1 + \nu_2$	$\nu_a + \nu_1 + \nu_2$	$\nu_a + \nu_1 + \nu_2$
1,0375	9 640,76	—	$3\,\nu_a$	$3\,\nu_a$
1,0165	9 835,26	—	$3\,\nu_a$	$\nu_a + 2\,\nu_1$
0,96	10 400	—	ohne Verstimmung $2\,\nu_a + 2\,\nu_2$	$2\,\nu_a + 2\,\nu_2$
0,8617	11 599,1	$3\,\nu_a + \nu_2$	$3\,\nu_a + \nu_2$	$3\,\nu_a + \nu_2$
0,8483	11 782,79	—	$4\,\nu_a - \delta_a$	$\nu_a + 3\,\nu_1$
0,7886	12 675,62	$4\,\nu_a$	$4\,\nu_a$	$3\,\nu_a + \nu_1$
0,6408	15 600,0	—	$5\,\nu_a$	$3\,\nu_a + 2\,\nu_1$
0,5425	18 430,2	—	$6\,\nu_a$	$3\,\nu_a + 3\,\nu_1$

Wie man aus der Tabelle erkennt, sind zwei Kombinationsreihen vorhanden: $\nu_a + \nu_1$, $\nu_a + 2\,\nu_1$, $\nu_a + 3\,\nu_1$ und $3\,\nu_a + \nu_1$, $3\,\nu_a + 2\,\nu_1$, $3\,\nu_a + 3\,\nu_1$. Die Intensität nimmt in beiden Reihen mit wachsender Frequenz ab. Die zweite Reihe ist relativ schwächer als die erste. ν_a und $3\,\nu_a$ sind beide im Spektrum direkt meßbar. Die Reihe der Obertöne von ν_1 läßt sich berechnen. Wir finden

$$\text{für } \nu_a\text{: } \nu = 3308{,}4\,n - 31{,}6\,n^2$$

$$\text{für } \nu_1\text{: } \nu = 3285\,m - 56\,m^2$$

[1]) Bezeichnung nach R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 1, 1932.

und für die Kombination:

$$\nu = n\,\nu_a + m\,\nu_1 = 3308{,}4\,n - 31{,}6\,n^2 + 3285\,m - 56\,m^2 - 65{,}6\,n\,m.$$

Berechnete und experimentelle Werte finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.

n	ber.	exp.	ber.	exp.
1	6 440	6 500	12 673	12 675
2	9 492	9 835	15 593	15 600
3	12 431	11 782	18 401	18 430

Als einzige Bande, deren Deutung im Widerspruch zu Dennisons Theorie steht, ergibt sich die Bande 0,96 μ, die jedoch außerordentlich schwach und bei 24 m Schichtdicke noch nicht ausreichend meßbar ist. Es erscheint uns durchaus möglich, daß die Voraussetzungen der Dennisonschen Theorie — strenge Linearität des Moleküls und symmetrische Potentialfunktion — nur bis zu einer gewissen Grenze erfüllt sind, so daß das Auftreten der schwachen Bande bei 0,96 μ erklärbar ist.

Wir möchten noch eine Bemerkung über die Struktur der Banden anschließen. Wie von Hedfeld und Lueg hervorgehoben wurde, fehlt bei keiner Bande die Linie „des rotationslosen Zustandes P_0". Wir haben ebenfalls in unserer Mitteilung in „Nature" auf das Vorhandensein einer schwachen Linie in der Nähe des Ursprungs hingewiesen, möchten jedoch diese Linie nicht als P_0 deuten, da es unverständlich erscheint, daß eine Linie zu einem nicht existierenden Molekülzustande führen soll.

Die Bande bei 1,037 μ (3 ν_a), bei der wir diese Linie sorgfältig gemessen haben, wird durch folgende Formel dargestellt:

$$\nu_{RP} = 9640{,}76 \pm 2{,}348\ (m + {}^1/_2) - 0{,}0015\ (m + {}^1/_2)^2,$$

daraus berechnen sich die ersten Linien vom R- und P-Zweig folgendermaßen:

R_0 9641,9 (41,9)
R_1 9644,3 (44,3), P_1 9637,2 (37,4)
R_2 9646,5 (46,5), P_2 9634,8 (35,1)
R_3 9648,8 (48,6), P_3 9632,4 (32,4)
(experimentelle Werte in Klammern).

Falls eine Linie P_0 existieren würde, so wäre sie bei $\nu = 9639{,}6$ zu suchen, während mikrophotometrische Messungen ein etwas breites Maximum bei $\nu = 9640{,}7$ zeigen. Falls diese Linie wirklich zur Bande gehört (Über-

lagerungen einer anderen Bande sind andeutungsweise vorhanden), möchten wir sie daher lieber als schwachen Q-Zweig auffassen (Fig. 1). Nun besteht für einen $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang kein Q-Zweig, da kein Drehimpuls um die Molekülachse vorhanden ist. Im vorliegenden Falle müssen wir jedoch bedenken, daß sich ein großer Teil der absorbierenden Acetylenmoleküle bereits im ersten angeregten Zustande der Querschwingung befindet. Für die δ_g-Schwingung z. B. ($\nu = 600$; $E/kT \sim 2{,}9$) sind bereits etwa 5% der vorhandenen Moleküle im ersten angeregten Zustande. Bei dieser Schwingung gibt es aber einen Drehimpuls um die Kernverbindungslinie, der ähnlich wie bei $\Pi \rightarrow \Pi$-Übergängen einen kurzen Q-Zweig verursachen wird[1]). Wir fassen also die obigen Banden als Superposition von Banden auf, die dem normalen, und solchen, die dem angeregten Molekül entsprechen. Da die Energieänderung in beiden Fällen gleich ist, mässen die

Fig. 1. C_2H_2 Absorptionsbande bei 1,037 μ.

Banden nahezu zusammenfallen. Die Absorptionslinien sind verhältnismäßig breit, was auf nicht völlig exaktes Zusammenfallen zurückzuführen sein dürfte. Da die Bande fast symmetrisch zum Ursprung verläuft, fallen die ersten Q-Linien nahezu zusammen. Die Intensität der Linien nimmt mit $1/J\,(J+1)$ ab, so daß nur wenige Linien auftreten und der Q-Zweig daher als Linie erscheint[2]).

Eine weitere Konsequenz dieser Anschauung dürfte sich in den Intensitätsmessungen bemerkbar machen. Falls ein Teil der Moleküle einen Drehimpuls um die Molekülachse hat, besteht hier wie bei zweiatomigen Molekülen im Π-Zustande eine Entartung bezüglich der Rotationsrichtung. Die Aufhebung dieser Entartung durch die Kopplung mit der Schwingung

[1]) Den Hinweis auf diese Möglichkeit verdanken wir Herrn Kronig.

[2]) Die Intensität der fraglichen Linie ist etwas größer als die der ersten schwachen R-Linie. Man hat dabei zu bedenken, daß etwa drei bis vier Q-Linien zusammenfallen, deren Intensität (infolge des statistischen Gewichts der betreffenden Zustände) je viermal so groß wie die einer schwachen Linie ist, während andererseits nur etwa 10% der Moleküle für die Absorption in Frage kommen (Querschwingungen zählen wegen doppelter Entartung doppelt).

erzeugt also wie bei Π-Zuständen eine Λ-Verdopplung und die betreffenden Banden müssen (da die Aufspaltung nur klein ist) *keinen* Intensitätswechsel zeigen. Es ergibt sich also, daß die Acetylenbanden, absorbiert von normalen Molekülen, einen Intensitätswechsel 1 : 3 zeigen, während die überlagernden Banden, absorbiert von Molekülen im ersten Querschwingungszustand, keinen Intensitätswechsel haben. Als Ergebnis sollte daher eine Intensitätsmessung einen Wert etwas kleiner als 1 : 3 liefern. In der Tat ergab die Intensitätsmessung von Childs und Mecke[1]) für die Bande $\lambda = 0{,}7886\ \mu$ einen über alle Werte gemittelten Wert von 1 : 2,7, also einen um etwa 10% zu kleinen Wert.

Der aus der Formel des normalen Moleküls berechnete Q-Zweig liegt bei $\nu = 9641{,}8$, während die fragliche schwache Linie bei $\nu = 9640{,}7$ gemessen wurde.

Eine genaue Ausmessung der betreffenden Linien auch bei anderen Banden, sowie weitere Intensitätsmessungen sind zur Aufkärung dieser Abweichung erwünscht.

Manchester University, Physical Laboratories, September 1932.

---

[1]) W. H. J. Childs u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 169, 1930.

Über die Frage nach der Existenz eines kontinuierlichen Ramaneffektes in Flüssigkeiten [1]).

Von **R. Bär** in Zürich.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1932.)

Auf den Ramanspektren vieler Flüssigkeiten ist noch ein kontinuierlicher Grund sichtbar. Es wird untersucht, ob dieses Kontinuum, das bei der Beobachtung senkrecht zum Einfallslicht meist vollständig depolarisiert ist, Ramanstrahlung darstellt. Hierzu wird geprüft, ob das Kontinuum bei Einstrahlung von zirkular polarisiertem Licht und Beobachtung parallel zum Einfallslicht im umgekehrten Sinne zirkularpolarisiert ist wie der einfallende Lichtstrahl. Nur in diesem Falle kann nämlich nach der zuerst von Placzek aufgestellten Theorie das Kontinuum ein Ramaneffekt sein. Die Versuche werden an folgenden typischen, ausgewählten Beispielen von Flüssigkeiten, in denen ein starker kontinuierlicher Grund beobachtet wurde, ausgeführt: Benzol, Benzaldehyd, Glycerin, Schwefelsäure, Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen, Ameisensäure, Kalilauge, binäre Gemische von Methanol-Hexan und Methanol-Schwefelkohlenstoff im Temperaturgebiet der kritischen Opaleszenz. Das Kontinuum erweist sich in allen Fällen entweder als Fluoreszenzlicht oder als Rayleighstreuung des kontinuierlichen Grundes der Hg-Lampe in der Flüssigkeit, in keinem Falle aber als Ramanstrahlung. An einigen der untersuchten Flüssigkeiten (am eingehendsten an Benzaldehyd) wird gezeigt, daß der von der Theorie geforderte Zusammenhang zwischen der Depolarisation bei der Senkrechtbeobachtung und der Stärke der Umkehrung der Zirkularpolarisation bei der Parallelbeobachtung für das Ramanlinienspektrum so genau erfüllt ist, als die nur qualitativen Intensitätsschätzungen diese Prüfung gestatten.

§ 1. Bekanntlich ist auf den meisten Ramanaufnahmen von Flüssigkeiten auch noch ein kontinuierlicher Grund mehr oder minder stark sichtbar. Erstens beobachtet man ein an die Rayleighlinien anschließendes, bis zu Wellenzahlendifferenzen von etwa 180 cm^{-1} reichendes, nach Rot und Violett sich erstreckendes Kontinuum; zweitens ist ein sehr ausgedehnter Untergrund vorhanden, dessen Zuordnung zu den einzelnen Quecksilberlinien als Erregerlicht nicht ohne weiteres möglich ist. Während kein Zweifel darüber besteht, daß das an die Rayleighlinien eng anschließende Kontinuum Ramanstrahlung darstellt, ist das Wesen jenes ausgedehnteren Kontinuums außer in Spezialfällen noch nicht sichergestellt. Zum mindesten ist aber der Beweis, daß diese Strahlung ebenfalls einen Ramaneffekt darstellt, noch nie erbracht worden, obwohl dahingehende Vermutungen oft geäußert wurden. Es kommen nämlich außer dem Ramaneffekt noch andere Er-

[1]) Über einen Teil der Versuche wurde auf der Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft in La Chaux-de-Fonds im September 1931 berichtet; Helv. Phys. Acta **4**, 369, 1931.

klärungsmöglichkeiten für die Existenz eines Kontinuums bei derartigen Versuchen in Betracht. Erstens kann die Streusubstanz Fluoreszenzlicht aussenden. Zweitens ist in der Quecksilberlampe, die ja bei diesen Versuchen meist verwendet wird, neben dem Linienspektrum immer auch eine kontinuierliche Strahlung mehr oder weniger stark vorhanden und wird daher dem Ramanspektrum als Rayleighstrahlung der Streusubstanz überlagert. Schließlich kann auch die Lichtstreuung im Spektralapparat die Existenz eines Kontinuums vortäuschen.

Die Unterscheidung des kontinuierlichen Ramaneffektes von den anderen Kontinua wird jetzt aber sehr erleichtert durch die von Hanle[1]) und dem Verfasser[2]) gefundene Erscheinung, daß bei Verwendung von zirkularpolarisiertem eingestrahltem Licht zur Erzeugung des Ramaneffektes und bei Beobachtung parallel zum Einfallslicht manche Ramanlinien eine zur erregenden umgekehrte Zirkularpolarisation zeigen. In der Folge wurde auch die Theorie dieser Erscheinung, und zwar zuerst von Placzek[3]) und hierauf von Cabannes[4]) gegeben [vgl. ferner Arbeiten von Bhagavantam[5]) und Kastler[6])]. Danach ist diese Umkehrung in einfacher Weise von der Depolarisation abhängig, die bei Einstrahlung von natürlichem Licht und Beobachtung senkrecht zum Einfallslicht an der betreffenden Ramanlinie gemessen wird. Bezeichnet man nämlich mit τ das Verhältnis der Intensitäten des im umgekehrten und des im richtigen Sinne polarisierten Lichtes einer Ramanlinie und mit ϱ die Depolarisation bei Erregung dieser Linie mit natürlichem Licht und Beobachtung senkrecht zum Erregerlicht, also $\varrho = \frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}}$ = Verhältnis der Intensitäten des Lichtes, dessen elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zur Ebene durch die Richtung des Einfallslichtes und die Beobachtungsrichtung schwingt, so lautet die Placzeksche Formel $\tau = \frac{\varrho}{1-\varrho}$, wobei wegen $0 \leqslant \varrho \leqslant {}^6/_7$ $0 \leqslant \tau \leqslant 6$ wird. Die Linie ist also im richtigen Sinne zirkularpolarisiert für $\varrho < {}^1/_2$. Für $\varrho = {}^1/_2$ hat man vollständige zirkulare Depolarisation und für $\varrho > {}^1/_2$ Umkehr des Sinnes der Zirkularpolarisation. Daß qualitativ ein solcher Zusammenhang besteht, wurde vom Verfasser

[1]) W. Hanle, Phys. ZS. **32**, 556, 1931.
[2]) R. Bär, Helv. Phys. Acta **4**, 130, 1931.
[3]) G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931, S. 71.
[4]) J. Cabannes, Journ. de phys. et le Radium **2**, 381, 1931.
[5]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. of phys. **6**, 389, 1931.
[6]) A. Kastler, C. R. **193**, 1075, 1931.

schon in einer vorläufigen Mitteilung[1]) auf Grund des damals vorliegenden spärlichen eigenen Beobachtungsmaterials sowie desjenigen von Hanle[2]) vermutet. In der Folge wurde dies dann von Hanle in der erwähnten Mitteilung[3]) sowie in einer ausführlicheren Arbeit[4]) an einer größeren Reihe von Substanzen bestätigt.

Da nun das die Ramanlinien begleitende Kontinuum fast immer stark depolarisiert ist, so muß es, wenn es Ramanstrahlung darstellt, dann ebenfalls diese Umkehrung der Zirkularpolarisation zeigen; denn die Theorie ist nicht an die Existenz diskreter Schwingungsfrequenzen gebunden. Der Effekt ist sogar vielleicht ein eindeutiges Erkennungsmerkmal der Ramanstrahlung. Für die (Rayleighsche) Streuung mit unveränderter Wellenlänge gilt nämlich [vgl. Placzek[5])] $\varrho \leqslant {}^1/_2$, also $\tau \leqslant 1$, d. h. die unverschobenen Linien sind, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, nie im umgekehrten Sinne polarisiert. Also gilt dasselbe auch von dem Kontinuum, welches durch Rayleighstreuung der kontinuierlichen Strahlung der Hg-Lampe entsteht. Was ferner die Fluoreszenzstrahlung der Flüssigkeiten betrifft, so ist auch hierfür nie eine Umkehrung der Zirkularpolarisation beobachtet worden. (Verfasser hat am Fluoreszenzlicht einer Fluoreszein- und einer Äskulinlösung solche Versuche nochmals angestellt und vollständige Depolarisation gefunden.)

Wenn man die Ramanliteratur [vgl. z. B. die Zusammenstellung in § 31 der Monographie über den Ramaneffekt von Kohlrausch[6])] daraufhin durchsieht, unter welchen Bedingungen das Kontinuum als besonders stark hervortretend erwähnt wird, so scheint es, daß man die Flüssigkeiten, in denen Kontinua auftreten, in fünf Klassen einteilen kann: a) nicht hinreichend gereinigte Flüssigkeiten, b) unter dem Einfluß der Bestrahlung sich zersetzende Substanzen, c) zähe Flüssigkeiten, d) Säuren und Basen, e) Flüssigkeitsgemische im Gebiete der kritischen Opaleszenz. Aus jeder der erwähnten Kategorien wurden daher für das Folgende eine oder mehrere Substanzen zur Untersuchung ausgewählt.

§ 2. Die *Versuchsanordnung* war, mit Ausnahme einiger dem speziellen Zweck dieser Arbeit angepaßter, noch zu besprechender Abänderungen,

[1]) R. Bär, Naturwissenschaften **19**, 463, 1931.
[2]) W. Hanle, Naturwissenschaften **19**, 375, 1931.
[3]) W. Hanle, Phys. ZS. **32**, 556, 1931.
[4]) W. Hanle, Ann. d. Phys. **11**, 885, 1931.
[5]) G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931, S. 71.
[6]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Springer, 1931.

die früher[1]) beschriebene. Die Erzeugung und Analyse des zirkularpolarisierten Lichtes war ebenfalls die seinerzeit angegebene[2]). Die Abänderungen und Ergänzungen gegen früher waren die folgenden:

a) Da durch die Totalreflexion an der Wandung des 1 m langen Ramanrohres die Zirkularpolarisation zerstört wird, wurden hier nur kurze Rohre von etwa 15 cm Länge verwendet; dadurch wird die Anordnung zwar wesentlich lichtschwächer, aber die kleinen Röhren haben den Vorzug, handlicher zu sein und weniger Streuflüssigkeit zur Füllung zu benötigen. Statt des früher verwendeten konischen vorderen Ansatzstückes mit planer aufgekitteter Endplatte wurde vorn an das enge Rohr eine Glaskugel von etwa 3 cm Durchmesser oder ein birnförmiges Ansatzstück angeblasen. Dieser Ansatz wirkte, wenn er mit Streuflüssigkeit gefüllt war, als Sammellinse für die einfallende Hg-Strahlung. An der Stelle, wo Ansatz und Rohr zusammengeblasen waren, und am hinteren Ende des Rohres, wo dasselbe nach aufwärts abgebogen war, wurde das Ramangefäß außen mit mattem, schwarzem Lack überzogen, um zu verhindern, daß an den Gefäßwänden Hg-Strahlung reflektiert wurde und auf den Spektrographenspalt gelangte. Die fertigen Ramanröhren hatten einen Inhalt von etwa 40 cm^3; sie wurden in der Regel nach dem Einfüllen der zu untersuchenden Flüssigkeit zugeschmolzen.

b) Um das eventuelle Vorhandensein einer kontinuierlichen Ramanstrahlung leicht erkennen zu können, mußte dafür gesorgt werden, daß die beiden anderen Arten von Kontinua, nämlich kontinuierliches Licht der Hg-Lampe und Fluoreszenzstrahlung der Streusubstanz, nicht oder doch nur möglichst schwach auftreten konnten. Um das Fluoreszenzlicht abzuschwächen, wurde immer ein Bleiglasfilter in den Strahlengang eingeschaltet, das die Hg-Linien bei 3650 Å stark schwächte und alles kurzwelligere Licht ganz absorbierte. Falls hierdurch die Fluoreszenz nicht hinreichend geschwächt war, wurde durch ein Flüssigkeitsfilter [gewöhnlich m-Dinitrobenzol in Benzol[3])] alles Licht mit kleinerer Wellenlänge als das Triplett bei 4358 Å wegabsorbiert. Diese beiden Vorsichtsmaßregeln sind wahrscheinlich der Grund dafür, daß es nicht in allen Fällen, in denen in der Literatur das Auftreten eines Kontinuums erwähnt wird, gelang, dasselbe zu reproduzieren.

c) Die Resultate der Beobachtung der Zirkularpolarisation mußten verglichen werden mit den Werten der Lineardepolarisation ϱ bei Senkrecht-

[1]) R. Bär, Phys. ZS. **30**, 856, 1929.
[2]) R. Bär, Helv. Phys. Acta **4**, 130, 1931.
[3]) R. Bär, Helv. Phys. Acta **5**, 174, 1932.

beobachtung, die im allgemeinen aus der Literatur entnommen werden konnten. Falls keine solche Messungen vorlagen, wurden eigene Beobachtungen angestellt. Diese geschahen entweder in der üblichen Weise oder dann wurde nicht ϱ (= Depolarisation bei Erregung mit natürlichem Licht), sondern die Depolarisation σ bei Einstrahlung von linearpolarisiertem Licht untersucht. Zwischen ϱ und σ besteht bekanntlich die Beziehung $\varrho = \frac{2\sigma}{1+\sigma}$. Die Messung von σ bietet den Vorteil, daß sie parallel zum Einfallslicht ausgeführt werden kann, wodurch ein großer Lichtgewinn erzielt wird. Die Versuchsanordnung war dann dieselbe wie zur Beobachtung der Zirkularpolarisation, nur daß die beiden $\lambda/4$-Plättchen aus dem Strahlengang entfernt wurden.

d) Zur Aufnahme der Ramanspektren standen für den sichtbaren Spektralbereich, in dem hauptsächlich gearbeitet wurde, zwei Spektrographen von Schmidt und Haensch zur Verfügung; der kleinere, Bauart nach Kirchhoff-Bunsen mit Rutherfurdprisma, hatte Linsen von 24 mm Durchmesser und 240 mm Brennweite. Die Länge des Spektrums betrug von 4047 bis 4358 Å 8,5 mm und von 4358 bis 4916 Å 9,5 mm. Der größere Spektrograph war ein Instrument mit konstanter Ablenkung, ebenfalls mit Rutherfurdprisma, und hatte Linsen von 32 mm Durchmesser und 260 mm Brennweite. Hier war der Abstand von 4047 bis 4358 Å 10,5 mm und derjenige von 4358 bis 4916 Å 12 mm. Einige Spektren von Flüssigkeitsgemischen (vgl. § 4) wurden außerdem im Ultraviolett mit einem in der Werkstatt des Instituts hergestellten Quarzspektrographen (ein 60°-Prisma, Linsendurchmesser 22 mm, Brennweite 220 mm, Spektrum zwischen 2537 und 3126 Å 20 mm, zwischen 3126 und 4358 Å 17 mm) aufgenommen.

§ 3. *Versuchsresultate* (mit Ausnahme der Flüssigkeitsgemische). *a) Nicht hinreichend gereinigte Flüssigkeiten.* Von dem unter diesen Versuchsbedingungen auftretenden Kontinuum, das also durch Reinigung der Substanz unterdrückt werden kann, ist zwar nie behauptet worden, daß es Ramaneffekt darstelle. Am Beispiel des Benzols konnte im Gegenteil schon früher[1]) durch Filterversuche gezeigt werden, daß dieses Kontinuum sicher keine Ramanstrahlung darstellt und daher Fluoreszenzlicht sein muß. Ferner sei nochmals erwähnt, daß die an Benzol und Tetrachlorkohlenstoff mit zirkularpolarisiertem Licht angestellten Versuche[2]) ergeben hatten, daß dieses Kontinuum auch keine Umkehrung der Zirkularpolarisation zeigt. Über das Benzolkontinuum sind nun inzwischen von mehreren

[1]) R. Bär, Helv. Phys. Acta **2**, 154, 1929.
[2]) R. Bär, Helv. Phys. Acta **4**, 130, 1931.

Autoren weitere Versuche angestellt worden. Einerseits fanden High und Pool[1]), daß man in Benzol und in Tetrachlorkohlenstoff diese Fluoreszenz auch durch Zusatz von m-Dinitrobenzol zum Verschwinden bringen kann, was vom Verfasser durch eigene Versuche[2]) bestätigt wurde. Andererseits fanden Carrelli und Went[3]), daß in Benzol auch nach sorgfältigster Reinigung noch ein allerdings sehr schwaches Kontinuum übrigbleibt, welches daher nach der Ansicht dieser Autoren nun doch als Ramanstrahlung anzusprechen ist. Dieses Kontinuum, welches infolge seiner geringen Intensität nur bei weitgeöffnetem Spektrographenspalt sichtbar wird, tritt (vgl. a. a. O. Fig. 4) besonders hervor für Frequenzen zwischen $\Delta\nu = 1700$ bis $2300\,\mathrm{cm}^{-1}$ und ist hier auch nicht durch Überlagerung schwacher, infolge des breiten Spaltes nicht aufgelöster Ramanlinien zu erklären.

Es wurden daher die Versuche nochmals mit weitgeöffnetem Spalt wiederholt (Spalt so breit, daß die von 4358 Å erregte Ramanlinie $\Delta\nu = 991$ wie bei Carrelli und Went etwa $150\,\mathrm{cm}^{-1}$ überdeckte), und es wurde auch wieder durch Wegfiltern des Lichtes mit kleinerer Wellenlänge als das Triplett bei 4358 Å die Fluoreszenz möglichst abgeschwächt. Zur Untersuchung gelangte einerseits besonders reines Benzol [Benzolum puriss. Standard von Siegfried, Zofingen (Schweiz)] und andererseits das gewöhnliche thiophenfreie Benzol des Handels, dessen Kontinuum durch m-Dinitrobenzolzusatz zum Verschwinden gebracht worden war. Die Mikrophotometerkurve[4]) des Ramanspektrums der letzteren Substanz ist in Fig. 1 wiedergegeben. Beide Male blieb in der Tat ein kontinuierlicher Grund übrig, der etwa von derselben Intensität wie der von Carrelli und Went beobachtete war. (Ein nachträglicher Vergleich ergab, daß auch bei Verwendung des Benzols des „Bureau international des Étalons physico-chimiques" in Brüssel die Intensität des Kontinuums nicht weiter herabgesetzt werden konnte.) Dieses Kontinuum erwies sich nun aber sowohl bei der Beobachtung senkrecht zum Einfallslicht als auch bei Parallelbeobachtung und Erregung mit zirkularpolarisiertem Licht als unpolarisiert, kann also keine Ramanstrahlung sein.

b) Nicht lichtbeständige Flüssigkeiten. Aus der Reihe dieser Substanzen wurde das mehrfach untersuchte Benzaldehyd (Präparat von Kahlbaum) gewählt. Von dieser Substanz konnten Pal und Sen Gupta[5]) nur bei

[1]) M. E. High u. M. L. Pool, Phys. Rev. **38**, 374, 1931.
[2]) R. Bär, Helv. Phys. Acta **5**, 174, 1932.
[3]) A. Carrelli u. J. J. Went, ZS. f. Phys. **76**, 236. 1932.
[4]) Für die Aufnahme einiger Photometerkurven mit dem Mollschen Mikrophotometer bin ich Herrn A. Motschan sehr zu Dank verpflichtet.
[5]) N. N. Pal u. P. N. Sen Gupta, Ind. Journ. of phys. **5**, 609, 1930.

dauernder Destillation im Vakuum während der Ramanaufnahme ein untergrundfreies Spektrum erhalten. Von denselben Autoren[1]) stammt auch eine theoretische Erklärung für das Auftreten dieses Kontinuums, nach der dasselbe durch eine Art von Ramaneffekt zustandekommen soll.

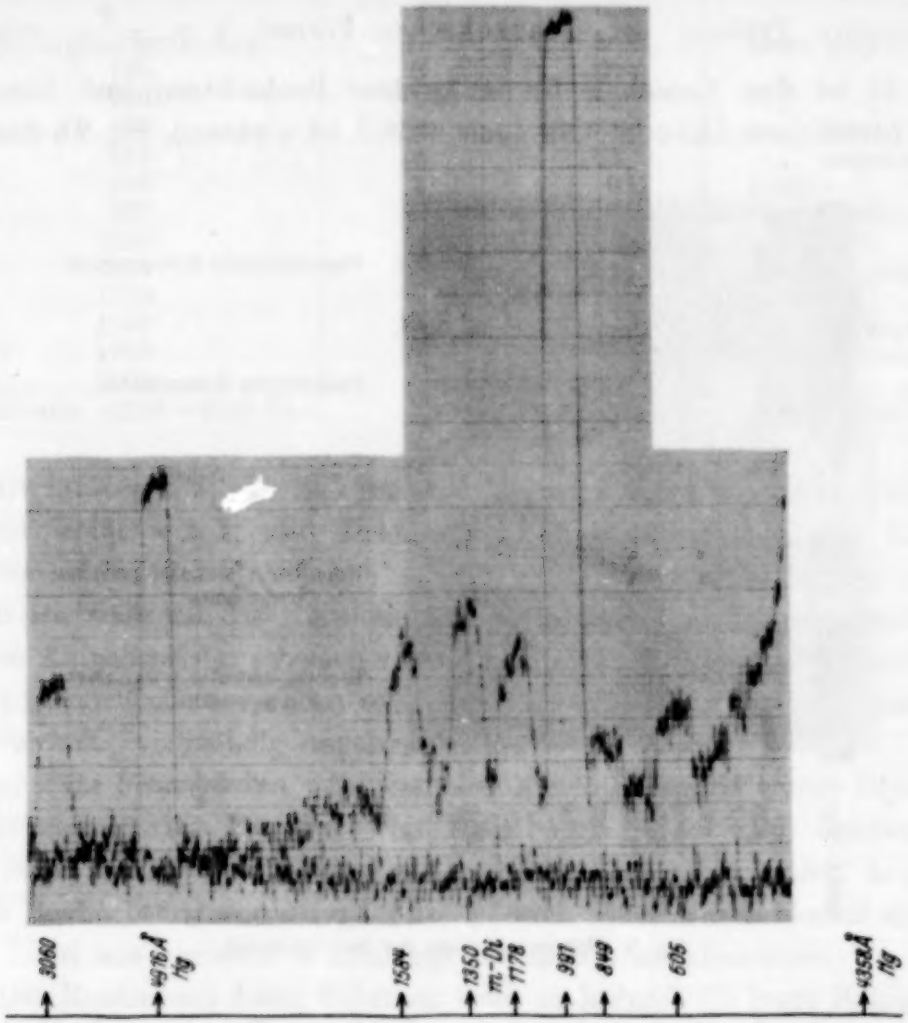


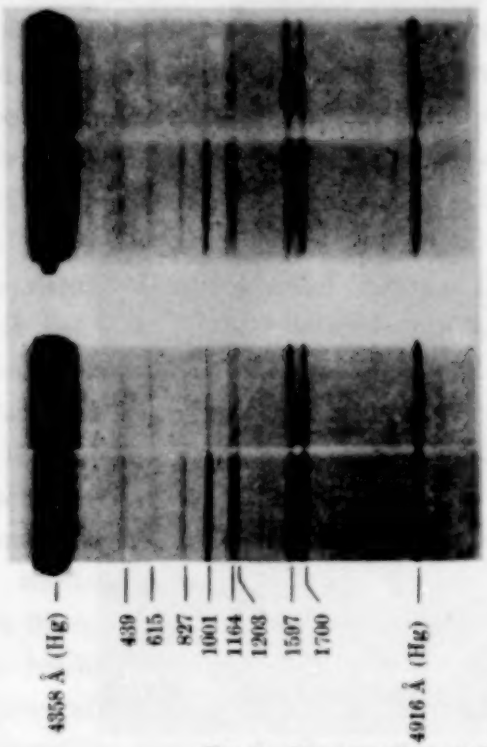
Fig. 1. Benzolspektrum bei Zusatz von m-Dinitrobenzol, Anregung mit 4358 Å.

Die eigenen Versuche ergaben erstens, daß die photochemische Zersetzung nur durch Licht mit kleinerer Wellenlänge als 4358 Å erfolgt. Dies folgt daraus, daß beim Abfiltern des kurzwelligeren Lichtes die Intensität des Kontinuums konstant bleibt; bei einer Substanz, die anfangs kein Kontinuum zeigt, tritt dasselbe dann überhaupt nicht auf. Das Kontinuum war ferner sowohl bei der Beobachtung senkrecht zum Einfallslicht als auch bei der Erregung mit zirkularpolarisiertem Licht und Parallel-

[1]) N. N. Pal u. P. N. Sen Gupta, Ind. Journ. of phys. **5**, 13, 1930.

beobachtung vollständig unpolarisiert. Es muß also Fluoreszenzstrahlung sein.

Da das Ramanspektrum des Benzaldehyds aus zahlreichen scharfen Linien sehr verschiedenen Polarisationsgrades besteht, war eine wenigstens qualitative Prüfung der Placzekschen Formel $\tau = \frac{\varrho}{1-\varrho}$ möglich. Fig. 2a ist eine Aufnahme bei senkrechter Beobachtung und Anregung mit natürlichem Licht (nur die Linie 4358 Å ist wirksam), Fig. 2b dasselbe



Depolarisierte Komponente

Polarisierte Komponente

Umgekehrt zirkular polarisierte Komponente

Richtig zirkular polarisierte Komponente

Fig. 2. Ramanspektrum des Benzaldehyds.

bei Parallelbeobachtung und zirkularpolarisierter Erregung. In Tabelle 1 sind die Versuchsresultate zusammengestellt. In der ersten Kolonne stehen die Ramanfrequenzen [die Zahlenwerte sind der Tabelle des Kohlrauschschen Buches[1]) entnommen, mit Ausnahme der beiden Frequenzen 139 und 1493, die dort nicht aufgeführt sind], in der zweiten die geschätzten Intensitäten I (Werte wieder nach Kohlrausch), in der dritten die von Simons[2]) gemessenen Werte der Linearpolarisation ϱ in Prozenten, und in der vierten Angaben über den Richtungssinn der Zirkularpolarisation

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Springer, 1931, vgl. S. 331.

[2]) L. Simons, Soc. sci. Fenn., Comment. phys.-mat. **6**, 13, 1932.

Tabelle 1.

Zusammenhang zwischen Lineardepolarisation und Vorzeichen der Zirkularpolarisation bei Benzaldehyd.

$\Delta\nu$ in cm^{-1}	I	ϱ in %	Zirkularpolarisation
Rayleighverbreiterung		86 [1])	stark negativ
139	2	86 [1])	„ „
239	1 b	87	„ „
439	4	33	„ positiv
615	3	89	„ negativ
648	1	0 [1])	positiv
827	3	7	stark positiv
1001	8	7	„ „
1164	5	(63) [2])	schwach positiv
1203	6	35	positiv
1597	10	88 [3])	schwach negativ
1700	7	42	„ positiv
3063	5 b	35	„ „
Kontinuum (4358—4916 Å)		unpolarisiert	unpolarisiert

(positiv heißt $\tau < 1$, also Zirkularpolarisation im Sinne des Erregerlichtes; negativ heißt $\tau > 1$, also Zirkularpolarisation im umgekehrten Sinn).

Man sieht, daß die Placzeksche Beziehung für die Ramanlinien gut erfüllt ist, während das Kontinuum (das allerdings auf der hier reproduzierten Aufnahme nur schwach vorhanden ist, während es auf Aufnahmen von anderen Substanzproben sehr viel stärker auftrat) sowohl linear als auch zirkular vollständig unpolarisiert ist.

c) Zähe Flüssigkeiten. Als Vertreter dieser Kategorie wurde Glycerin (doppeltdestilliertes Präparat von Kahlbaum, $d = 1{,}26$) untersucht, und zwar sowohl die Zirkular- als auch die Linearpolarisation, letztere durch Beobachtung von σ (vgl. § 2c). Durch Filter wurde hierbei wieder alles Licht mit kleinerer Wellenlänge als 4358 Å wegabsorbiert.

Das Kontinuum dieser Substanz kann auch durch die beste Reinigung nicht zum Verschwinden gebracht werden, dagegen nimmt die Intensität desselben bei Temperaturerhöhung oder bei Zusatz von Wasser stark ab [Literatur in dem Buche von Kohlrausch[4]), vgl. außerdem eine Arbeit von Whiting und Martin[5])]. Da beide Male auch die Zähigkeit der Sub-

[1]) Vom Verfasser geschätzter Wert.

[2]) Dieser ϱ-Wert ist nach Simons unsicher, so daß dem Widerspruch mit dem Befund bei Zirkularpolarisation wohl keine Bedeutung zukommt.

[3]) Verfasser scheint der Wert von 88%, wie Fig. 1a zeigt, zu groß.

[4]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Springer, 1931, vgl. S. 86.

[5]) R. E. Whiting u. W. H. Martin, Trans. Roy. Soc. Canada Sect. III, **25**, 87, 1931 (zitiert nach Sci. Abst. **35**, 506, 1932).

stanz wesentlich kleiner wird, so besteht die Vermutung, daß das Kontinuum hier mit der Zähigkeit zusammenhängt. Wenn das Kontinuum Ramaneffekt darstellt, so ist die theoretisch zu erwartende Stärke der Umkehrung der Zirkularpolarisation hier kleiner als in allen anderen untersuchten Fällen, weil das Kontinuum bei der Senkrechtbeobachtung ziemlich stark polarisiert ist. Nach Messungen von Wawilow und Tummermann[1]) ist nämlich der Polarisationsgrad

$$p = \frac{J_\perp - J_\parallel}{J_\perp + J_\parallel} = \frac{1-\varrho}{1+\varrho}$$

für Glycerin gleich 0,25. Also wird

$$\varrho = \frac{1-p}{1+p} = \frac{3}{5},$$

also $\tau = {}^3/_2$. Immerhin hätte eine Umkehrung wohl schon sichtbar sein müssen, während das Experiment insofern negativ ausfiel, als das Kontinuum vollständig depolarisiert war. Es ist aber bemerkenswert, daß von der bei Senkrechtbeobachtung vorhandenen Polarisation bei der Untersuchung der Zirkularpolarisation nichts mehr sichtbar war. Die Ramanlinien zeigten das nach der Theorie zu erwartende Verhalten: Die bei Senkrechtbeobachtung gut polarisierte Linie $\Delta\nu = 841\ \mathrm{cm}^{-1}$ [Wellenzahlen nach Kohlrausch[2])] ist richtig zirkularpolarisiert, die stark depolarisierte Linie $\Delta\nu = 1466$ ist umgekehrt, und für die etwas depolarisierte Doppellinie bei 1080 ist τ ungefähr $= 1$.

Der Umstand, daß keine Umkehr der Zirkularpolarisation auftritt, ist in diesem Falle wohl kein Beweis dafür, daß das Kontinuum kein Ramaneffekt sein kann; denn falls ϱ nur etwas kleiner ist als Wawilow und Tummermann angeben, wird der negative Ausfall des Experiments verständlich. Dagegen zeigt folgender Filterversuch wohl mit Sicherheit, daß dieses Kontinuum kein Ramaneffekt sein kann: Bei Bestrahlung der Substanz durch ein Filter aus Nickeloxydglas, welches nur für die Hg-Linien bei 3650 Å durchlässig ist, erstreckt sich das Kontinuum ebensoweit nach Rot wie bei der Anregung durch 4358 Å, nämlich bis etwa 5000 Å (für längere Wellen sind die zu den Aufnahmen verwendeten Ilford-Golden-Isozenith-Platten nicht sehr empfindlich); dem würde aber, falls es sich um Ramaneffekt handelte, die unwahrscheinlich große Wellenzahlendifferenz von 7000 cm^{-1} entsprechen. Das Kontinuum muß also in diesem

[1]) S. J. Wawilow u. L. A. Tummermann, ZS. f. Phys. **54**, 70, 1929.
[2]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Springer, 1931, vgl. S. 310.

Falle Fluoreszenzstrahlung sein. Außerdem zeigten Polarisationsversuche, daß dann das Kontinuum wieder stark linear aber nicht zirkular polarisiert ist. Es bilden also auch die Polarisationseigenschaften keinen Hinweis gegen die Annahme, daß das Kontinuum bei Anregung durch die Linie 4358 Å ebenfalls nur Fluoreszenzstrahlung ist.

d) Säuren und Basen. 1. Das in konzentrierter Schwefelsäure auftretende Kontinuum war vollständig depolarisiert, und zwar sowohl bei Beobachtung senkrecht zum natürlichen einfallenden Licht, als auch bei zirkularer Einstrahlung und Beobachtung parallel dazu. Durch gefilterte Einstrahlung mit der Hg-Liniengruppe bei 3650 Å wurde das Kontinuum wieder bis etwa 5000 Å nach Rot erregt. Bemerkenswert ist noch, daß auch dieses Kontinuum durch Temperaturerhöhung geschwächt wird[1]; hierbei nimmt die relativ große Zähigkeit der Substanz stark ab (von 0,27 bei 18° C auf 0,04 bei 90° C).

2. *Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen.* Im Gegensatz zu den Resultaten früherer Versuche von Rao[2], aber im Einklang mit späteren Messungen desselben Autors[3] war hier ein Kontinuum kaum sichtbar, und es konnte auch keine Zunahme bei sukzessiver Verdünnung der ursprünglich 65%igen Säure festgestellt werden. Die Untersuchung auf Zirkularpolarisation war deshalb nicht gut durchführbar, immerhin konnte keine Umkehr wahrgenommen werden. Bemerkenswert ist noch das Auftreten einer Rotationsverbreiterung der Rayleighlinien, die an dieser Substanz bisher scheinbar nie erwähnt wurde. Diese Verbreiterung zeigte natürlich die umgekehrte Zirkularpolarisation. Da sie um so intensiver auftrat, je konzentrierter die Säure war, muß man schließen, daß sie von den undissoziierten HNO_3-Molekülen herrührt.

3. *Ameisensäure* (Kahlbaum). Dieser Stoff wurde als einziger Vertreter der Fettsäuren untersucht. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die ϱ-Werte der Linien sind Arbeiten Parthasarathys[4] und Bhagavantams[5] entnommen.

4. *Kaliumhydroxyd, gelöst in Wasser.* Eine Lösung von 1 Teil des reinsten Kahlbaumschen Präparats in 2 Teilen Wasser gab ein schwaches, schwach richtig zirkulares Kontinuum, das durch Filtrieren der Lösung noch abgeschwächt werden konnte. Letzteres steht in Übereinstimmung

[1] S. J. Wawilow u. L. A. Tummermann, ZS. f. Phys. **54**, 70, 1929.
[2] R. Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 279, 1930.
[3] R. Rao, Proc. Amsterdam **33**, 632, 1930.
[4] S. Parthasarathy, Ind. Journ. of phys. **6**, 287, 1931.
[5] S. Bhagavantam, Ind. Journ. of phys. **7**, 79, 1932.

Tabelle 2.
Zusammenhang zwischen Lineardepolarisation und Vorzeichen der Zirkularpolarisation bei Ameisensäure.

$\Delta\nu$ in cm^{-1}	ϱ	Zirkularpolarisation
Rayleighverbreiterung		negativ
150—200	$^6/_7$	"
1196	0,5	positiv
1392	$^6/_7$	negativ
1647	0,25	positiv
2951	0,6	"
Kontinuum (4358—4916 Å)	unpolarisiert	unpolarisiert

mit erst nach Abschluß der Versuche veröffentlichten Resultaten von Nielsen[1]), wonach das Kontinuum durch sorgfältigstes Filtrieren ganz zum Verschwinden gebracht werden kann.

§ 4. *Binäre Flüssigkeitsgemische im Temperaturgebiet der kritischen Opaleszenz.* Versuche über den Ramaneffekt in binären Flüssigkeitsgemischen im Gebiet der kritischen Opaleszenz wurden zuerst von Raman und in der Folge von einer Reihe von Autoren [Literatur im Buche von Kohlrausch[2])] angestellt, und zwar um die Frage nach der Kohärenz der Ramanlinien zu untersuchen. Von Placzek[3]) wurde dann darauf hingewiesen, daß der bei Annäherung an die kritische Temperatur immer mehr hervortretende kontinuierliche Grund möglicherweise ebenfalls Ramanstrahlung darstellt. Die Frage wurde in der Folge von Placzek und van Wijk[4]) durch Messung der Depolarisation des Kontinuums einer Methanol-Hexanmischung zu entscheiden versucht, wobei folgende Überlegung wegleitend war: Da bei der Annäherung an den kritischen Punkt gleichzeitig die Rayleighstreuung stark zunimmt, tritt dann auch das Kontinuum der Hg-Lampe viel mehr hervor; dieses hat aber die gleiche Depolarisation wie die Rayleighlinien. Wenn also das beobachtete Kontinuum eine merklich von den Rayleighlinien verschiedene Depolarisation besitzt, kann es keine Rayleighstrahlung sein und muß daher einen kontinuierlichen Ramaneffekt darstellen. Die Versuche, die mit der Woodschen Anordnung ausgeführt wurden, ergaben in der Tat für das Kontinuum ziemlich vollständige Depolarisation, während für die Rayleighlinien ϱ angenähert $= 0$ war. Der Schluß, daß das Kontinuum Rayleighstrahlung darstellt,

[1]) J. R. Nielsen, ZS. f. Phys. **76**, 55, 1932.
[2]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Springer, 1931, vgl. § 32.
[3]) G. Placzek, Proc. Amsterdam **33**, 832, 1930.
[4]) G. Placzek u. W. R. van Wijk, ZS. f. Phys. **70**, 287, 1931.

wird aber wohl erst zwingend, wenn man auch noch die Umkehr des Richtungssinnes der Zirkularpolarisation nachweist. Außerdem ist in der Arbeit von Placzek und van Wijk die Zuordnung bestimmter Stellen des Kontinuums zu den einzelnen erregenden Hg-Linien nicht durchgeführt; dies ist nämlich nur durch Zwischenschalten von Filtern möglich, deren Anwendung in jener Versuchsanordnung nicht leicht durchführbar war.

Durch das Wegfallen der Filter bestand ferner auch die Möglichkeit, daß vom Ultraviolett der Hg-Lampe noch eine stärkere Fluoreszenz in der Flüssigkeit angeregt wird, und schließlich gibt die Verwendung einer ungekühlten Hg-Lampe zu Bedenken Anlaß. Aus allen diesen Gründen schien es nötig, die Versuche auch auf das in binären Gemischen auftretende Kontinuum zu erstrecken.

Die Versuchsanordnung war die bisherige, nur daß das Ramanrohr jetzt in einen mit Wasser gefüllten Glastrog tauchte. Das Wasser wurde geheizt durch Spiralen aus Widerstandsdraht, die so am Boden des Gefäßes verteilt waren, daß die Temperaturunterschiede längs des Ramanrohres höchstens Bruchteile von 1^0 C betrugen.

a) Gemische aus Methanol und Hexan (aus Petroleum). Dieses Gemisch wurde besonders eingehend untersucht, und zwar 1. die im Handel erhältlichen Präparate von Kahlbaum, 2. besonders gereinigte Substanzen in zugeschmolzenen Ampullen der Firma Siegfried, Zofingen (Schweiz), und 3. kleine Mengen speziell hergestellter Präparate größter Reinheit[1]).

Die Versuche an den unter 1. und 3. genannten Substanzen wurden mit Proben ausgeführt, bei denen das Mischungsverhältnis zwischen 66,6 und 70,5 Gew.-% Hexan und die Entmischungstemperatur zwischen 35 und 40^0 C lag. Sie ergaben stets nur ein sehr schwaches Kontinuum, das auch bei Annäherung an den kritischen Punkt nur unwesentlich stärker wurde. Ferner war keine Umkehr der Zirkularpolarisation zu finden. Die Versuchsresultate sind, zusammen mit denen einiger Aufnahmen bei senkrechter Beobachtung zur Schätzung der Lineardepolarisation, in Tabelle 3 zusammengestellt. [Da die drei stärksten und allein beobachteten Ramanlinien durch Überlagerung je einer Hexan- und einer Methanolfrequenz entstehen, sind als $\Delta\nu$-Werte die ungefähren Mittel der im Buch von Kohlrausch[2]) für Hexan und Methanol angegebenen Zahlenwerte aufgeführt.]

[1]) Für die Herstellung bzw. Überlassung dieser Präparate bin ich Herrn Privatdozent Dr. G. Schwarzenbach und Herrn F. Almasy zu größtem Dank verpflichtet.

[2]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Springer, 1931, vgl. S. 305 und S. 309.

Tabelle 3.

Zusammenhang zwischen Lineardepolarisation und Vorzeichen der Zirkularpolarisation im Gemisch Methanol—Hexan (aus Petroleum).

$\Delta\nu$ in cm^{-1}	Linearpolarisation	Zirkularpolarisation
1458	depolarisiert	negativ
2850	polarisiert	positiv
2942	"	"
Kontinuum (4358—4916 Å)	schwach polarisiert	unpolarisiert

Dieses Versuchsergebnis widerspricht durchaus demjenigen von Placzek und van Wijk. Die einzige Möglichkeit, daß ein eventuell vorhandener kontinuierlicher Ramaneffekt sich der Beobachtung hatte entziehen können, war nun nur noch, daß die Versuche vielleicht bei Methanol-Hexan-Mischungsverhältnissen ausgeführt worden waren, die nicht genau genug mit demjenigen übereinstimmten, bei dem die Entmischungstemperatur ihr Maximum hat[1]). Die kritische Temperatur ist bekanntlich von Spuren von Verunreinigungen der zu mischenden Substanzen stark abhängig. Da durch solche Verunreinigungen auch die Größe des dem Temperaturmaximum entsprechenden Mischungsverhältnisses beeinflußt werden kann, wurde dieses Mischungsverhältnis von Placzek und van Wijk nicht aus Tabellen entnommen, sondern mit denjenigen Substanzen, an denen nachher die Ramanstrahlung gemessen werden sollte, nochmals experimentell bestimmt[2]) (und zu 69,6 Gew.-% Hexan gefunden); bei diesem Mischungsverhältnis wurden dann auch die Ramanversuche ausgeführt.

Infolgedessen wurden jetzt mit den unter 2. erwähnten Präparaten (von den unter 3. genannten reinsten Substanzen standen hierzu nicht die notwendigen Mengen zur Verfügung) fünf Ramanröhren von verschiedenem Mischungsverhältnis gefüllt und ihre Entmischungstemperaturen bestimmt. Es war

Röhre	Hexan Gew.-%	Entmischungstemperatur °C
1	73,0	29,2
2	70,5	29,2
3	69,2	29,7
4	67,6	30,1
5	66,1	29,8

[1]) Auf diese Möglichkeit wurde von Herrn Dr. G. Placzek hingewiesen. Für diese Bemerkung sowie für weitere Hinweise in mehreren mündlichen Besprechungen bin ich Herrn Placzek zu großem Dank verpflichtet.

[2]) Mündliche Mitteilung von Herrn Placzek.

Diese Entmischungstemperaturen sind zwar auffällig tief verglichen mit den in den Tabellenwerken zitierten, die über 40° C liegen; doch beziehen sie sich auf ein Hexan-Isomerengemisch, die letzteren dagegen auf n-Hexan.

Diese fünf Röhren wurden nun wieder auf Ramaneffekt untersucht. Um das eventuell vorhandene Kontinuum lichtstärker zu erhalten, wurde der Spektrographenspalt sehr weit geöffnet. Das Spaltbild überdeckte nun etwa 25 Å, was ungefähr den Versuchsbedingungen bei Placzek und van Wijk entsprach. Ferner wurde, weil dann die Expositionszeiten kürzer gewählt werden konnten, nicht mehr die Zirkularpolarisation, sondern nur die Depolarisation σ nach der in § 2 c angegebenen Methode untersucht. Das Resultat war wieder negativ. Es konnte zwar ein mit der Annäherung an die kritische Temperatur an Intensität zunehmendes Kontinuum erhalten werden; die Polarisation desselben war aber die gleiche wie die der Rayleighlinien. Das Kontinuum konnte also nur Rayleighstreuung der immer noch schwach vorhandenen kontinuierlichen Strahlung des Hg-Bogens und zum Teil wohl auch im Spektralapparat gestreutes Licht der Linie 4358 Å sein.

Diese Versuche waren mit dem Spektrograph nach Kirchhoff-Bunsen (vgl. § 2 d) ausgeführt worden. Bei Verwendung des größeren Apparates mit konstanter Ablenkung und bei noch geringerer Belastung der Hg-Lampe konnte das Kontinuum dann fast ganz zum Verschwinden gebracht werden.

Schließlich wurden noch Versuche angestellt, bei denen ein Methanol-Hexangemisch von 69,4 Gew.-% Hexan in einem Quarzröhrchen bei Senkrechtbeobachtung mit einem Quarzspektrographen im Ultraviolett untersucht wurde. Um auch Polarisationsbeobachtungen ausführen zu können, waren alle Linsen und Fenster vor dem Eintritt des Lichtes in den Spektralapparat aus amorphem Quarz. Wenn nun mit der Quecksilberlinie 2537 Å allein angeregt wurde, was durch Zwischenschaltung eines Chlordampffilters geschehen konnte, so zeigte sich ein von etwa 3100 bis 4500 Å reichendes Kontinuum, das unpolarisiert war und dessen Intensität auch mit Annäherung der Temperatur an die kritische nicht zunahm. Bei ungefilterter Einstrahlung war dieses Fluoreszenzkontinuum natürlich viel stärker. Außerdem überlagerte sich jetzt bei Annäherung an die kritische Temperatur die Rayleighstreuung des Kontinuums der Hg-Lampe, so daß im ganzen ein mit abnehmender Temperatur immer stärker werdender kontinuierlicher Grund zustande kam, dessen Polarisation gleichzeitig immer größer wurde.

b) Gemisch Methanol—Schwefelkohlenstoff. Sowohl das Methanol wie das Hexan waren Präparate des „Bureau international des Étalons physico-chimiques" in Brüssel. Mit diesen Substanzen wurden drei Röhren mit verschiedenem Mischungsverhältnis gefüllt, und zwar war für

Röhre	CS_2 Gew.-%	Entmischungstemperatur
1	79,7	etwa 36,5
2	81,0	
3	84,1	

Diese Zahlen sind in befriedigender Übereinstimmung mit den in Tabellenwerken angegebenen ($T_{krit.} = 36{,}5°$ C, $c_{krit.} = 80{,}8$ Gew.-% CS_2). Zwei weitere Röhren mit 77,1 bzw. 86,9 Gew.-% CS_2 hatten eine merklich tiefere Entmischungstemperatur. Daher wurden nur die drei ersten Röhren untersucht, und zwar wurde, wie unter a) ausgeführt, wieder nur σ beobachtet. Zur Abschwächung der Fluoreszenz und um eine photochemische Zersetzung des CS_2 zu verhindern, war wieder ein Filter eingeschaltet, das alles kurzwelligere Licht als das Triplett bei 4358 Å absorbierte. Das Resultat war auch hier wieder negativ: Bei Annäherung an die kritische Temperatur trat nur ein überaus schwaches Kontinuum auf; dasselbe hatte aber die Polarisation der Rayleighstrahlung, war also wieder kein Ramaneffekt.

Die Zusammenfassung steht am Anfang der Arbeit.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

Die Struktur von β-Stickstoff und die verschiedene Phosphoreszenzfähigkeit der beiden Formen des festen Stickstoffs.

Von **L. Vegard** in Oslo.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932.)

Die Arbeit beschreibt die Strukturbestimmung von β-Stickstoff. Während bei α-Stickstoff die Atome bestimmte, durch die Raumgruppe angewiesene Lagen haben, wirken die molekularen Elemente des β-Stickstoffs bei der Röntgenstrahlenbeugung, als ob die Atome im Molekülzentrum annähernd vereinigt wären. Im α-Stickstoff sind dementsprechend die Molekülachsen „festgefroren", im β-Stickstoff haben sie eine Richtungsstreuung, welche wahrscheinlich auf Präzessions- oder Rotationsbewegungen zurückzuführen sind. Auf Grundlage des früheren Befundes, daß die typischen Phosphoreszenzbanden des α-Stickstoffs auf metastabile Zustände zurückzuführen sind, erklärt die Molekülrotation des β-Stickstoffs, daß die Phosphoreszenzfähigkeit bei der β-Form aufhört.

§ 1. Die Problemstellung. Untersuchungen über die Lumineszenz verfestigter Gase[1]), welche von elektrischen Strahlen erregt wird, haben gezeigt, daß die beiden Modifikationen des festen Stickstoffs in bezug auf Erregbarkeit und Phosphoreszenzfähigkeit sich ganz verschieden verhalten.

Die α-Form, welche unterhalb 35,5° K stabil ist, wird zum lebhaften Leuchten angeregt. Das Leuchten enthält u. a. eine Reihe von Banden, von welchen N_1, N_2, N_3, N_4 und ε die best bekannten sind, die man bis jetzt nur für den festen α-Zustand beobachtet hat.

Wenn bei Steigerung der Temperatur der feste Stickstoff von der α-Form in die β-Form umgewandelt wird, hört die hohe Erregbarkeit auf. Die Banden, welche für die feste Form typisch sind, werden nicht mehr emittiert und es läßt sich überhaupt kein Nachleuchten beobachten. Die Phosphoreszenzfähigkeit ist verloren gegangen.

Die beiden Modifikationen unterscheiden sich auch in bezug auf äußere Gestalt. Wenn die α-Form sich auf die gekühlte Fläche niederschlägt, bildet sich eine eisartige und durchsichtige Schicht; — die β-Form dagegen schlägt sich nur in der Form einer körnigen weißen Masse nieder.

Nun wäre es denkbar, daß das Verschwinden der Phosphoreszenzfähigkeit mit dem Übergang von der eisartigen Form in die körnige Gestalt zusammenhängt. Jedenfalls ist jedoch anzunehmen, daß sämtliche Ände-

[1]) L. Vegard, Comm. Leiden Nr. 175, 38, 1925; Det Norske Vid. Akad. Skr. 1, Nr. 9, S. 25, 1925.

rungen, welche die Transformation begleiten, durch typische Unterschiede bei dem inneren Bau der beiden Moditikationen bedingt sind.

Wir stehen hier dem ganz besonderen Fall gegenüber, daß der phosphoreszenzfähige Körper aus einem einzigen chemischen Element besteht; läßt sich die Struktur der beiden Modifikationen röntgenometrisch feststellen, so sollte es aussichtsvoll erscheinen, diejenigen Bedingungen, welche für die Phosphoreszenzfähigkeit maßgebend sind, zu finden.

Für die Deutung der Leuchtvorgänge beim festen Stickstoff und für die Erklärung der Phosphoreszenz ergab sich die sehr wichtige Aufgabe, die Struktur der beiden Stickstoffmodifikationen röntgenometrisch festzustellen, und es war besonders die Lösung dieser Aufgabe, welche die in den letzten Jahren im hiesigen Institut ausgeführten Strukturbestimmungen verfestigter Gase veranlaßte.

De Smedt und Keesom[1]), die schon einige Jahre früher derartige Untersuchungen angefangen hatten, berichten, daß sie ein Pulverdiagramm von der α-Form des festen Stickstoffs aufgenommen hatten, daß es ihnen aber nicht gelungen war, die auftretenden Linien zu deuten.

Für die Untersuchungen über die Kristallstruktur verfestigter Gase bauten wir eine Apparatur, die sich nahe an diejenige anschließt, die wir für die Lichtemissionsarbeiten konstruiert und verwendet haben.

Die bei den zuerst durchgeführten Strukturbestimmungen verwendeten Kühlgefäße mit Röntgenkamera, sind in früheren Abhandlungen[2]) beschrieben worden. Mit dieser Apparatur erhielten wir gute Pulverdiagramme von α-Stickstoff und nach einer recht mühsamen Arbeit haben wir die Strukturbestimmung durchführen können[3]). Zu gleicher Zeit hatten De Smedt, Keesom und Mooy eine Elementarzelle gefunden, welche mit der unsrigen gut übereinstimmte; sie vertreten jedoch die Ansicht, daß der α-Stickstoff tetragonaler Struktur ist.

Die Aufnahme von Röntgendiagrammen von β-Stickstoff erfordert eine Kühlfläche, welche auf einer Temperatur von 37 bis 50° K gehalten wird, und da man keine Kühlflüssigkeit hat, welche in diesem Intervall siedet, so kann man die früher beschriebene Apparatur nicht ohne Abänderungen verwenden.

§ 2. Die Apparatur für Röntgenaufnahmen von β-Stickstoff. Ungefähr gleichzeitig mit den Aufnahmen von α-Stickstoff versuchten wir mit geringen

---

[1]) J. De Smedt u. W. H. Keesom, Comm. Leiden Suppl.-Nr. 53a, 1924; Nr. 178b, 1925.

[2]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **58**, 497, 1929; **68**, 184, 1931.

[3]) L. Vegard, ebenda **58**, 497, 1929.

Abänderungen der Apparatur, Pulverdiagramme von β-Stickstoff herzustellen. Für diesen Zweck befestigten wir den kleinen Kupferdraht direkt an einem Körper, der durch einen schlechten Wärmeleiter mit dem kalten dicken Kupferstab verbunden war[1]). Durch passende Zufuhr von Wärme zu dem Zwischenkörper konnten wir den Kupferdraht — auf welchem der β-Stickstoff sich niederschlagen sollte — auf einer Temperatur gerade oberhalb 35,5° K halten. Die Wärmezufuhr wurde mittels dünner Metalldrähte, die gleichzeitig als Thermoelement dienten, hergestellt.

Die Versuche waren aber ohne Erfolg. Der Grund war hauptsächlich darin zu suchen, daß bei dem niedrigen Druck, den wir in der Röntgen-

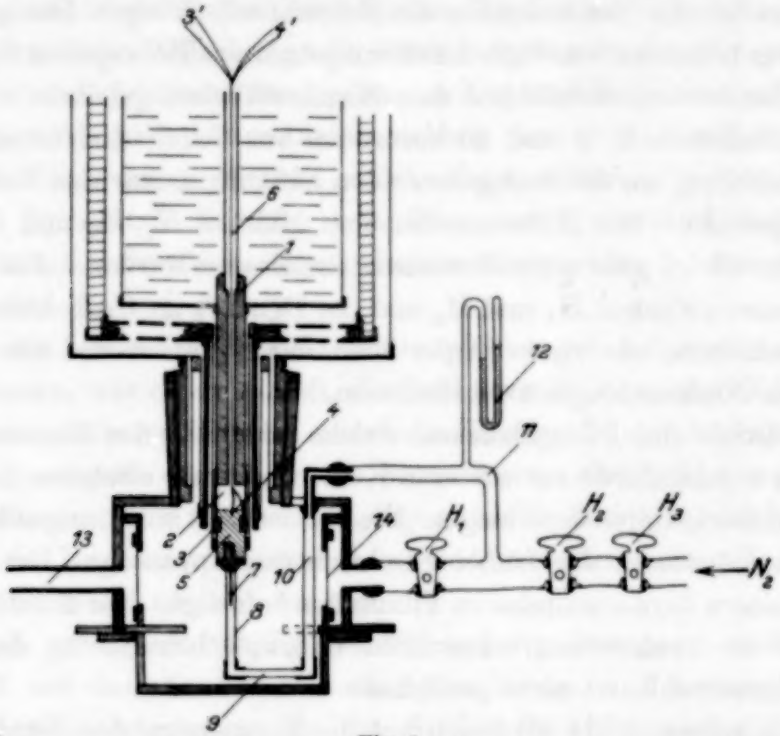


Fig. 1.

kamera halten mußten, kein (oder zu wenig) Niederschlag von β-Stickstoff auf dem Kupferstäbchen gebildet wurde. Wir mußten deshalb für unseren Zweck eine neukonstruierte Apparatur bauen, und inzwischen sind wir dazu übergegangen, die Strukturen solcher verfestigter Gase zu untersuchen, für welche Röntgendiagramme mit der alten Apparatur zu erhalten waren.

Nachdem die neue Apparatur im Jahre 1931 fertiggestellt war, konnten die β-Stickstoffversuche wieder fortgesetzt werden. Die Konstruktion des neuen Apparates, die sich eng an den früheren anschließt, geht aus Fig. 1

[1]) Vgl. L. Vegard, ZS. f. Phys. **58**, 499, 1929, Fig. 1.

hervor[1]). Das Kupferstäbchen (7) in der Mitte der Röntgenkamera wurde an dem Kupferkörper (5) und dieser wieder an dem dicken Kupferstab (1) mittels eines Neusilberrohres befestigt. Durch die Durchbohrung des Kupferstabes (1) und des daran schließenden Neusilberrohres (6) konnte der Gasdruck in dem Hohlraum (2) reguliert werden. Die Durchbohrung und das Neusilberrohr dienten auch zur Einführung eines Thermoelementes aus Kupfer-Konstantan, welches in dem Kupferkörper (5) angebracht war, und zur Einführung von Leitungsdrähten für die Erwärmungsspirale (3), welche um den Kupferkörper (5) gewickelt war. Wegen der Wärmeisolation muß der Druck in der Kamera sehr tief gehalten werden. Um die Substanz unter dem für die Kondensation des β-Stickstoffs nötigen Dampfdruck zu halten, wurde das Stickstoffgas durch ein getrenntes Rohrsystem (8, 9, 10, 11) zu der Kondensationsstelle auf dem Kupferstäbchen geleitet.

Die Rohrteile 8, 9 und 10 bestanden aus Celluloid. Gerade um das Kupferstäbchen, wo die Röntgenstrahlen auftreffen, war das Rohr äußerst dünn abgedreht. Mit Hilfe von den drei Hähnen H_1, H_2 und H_3 konnte der Stickstoff in passenden Portionen eingelassen werden. Bei Kenntnis des Volumen zwischen H_1 und H_2 und des Druckes im Gasbehälter, konnte man abschätzen, wie viele Gasportionen nötig waren, um eine passende Dicke des Niederschlages zu bekommen.

Die Größe des Dampfdruckes, welche mit Hilfe des Manometers (12) abgelesen wurde, diente zur weiteren Kontrolle für die effektive Temperatur des festen Stickstoffniederschlages. Die Kamera hat sonst ungefähr dieselbe Konstruktion wie in der früher beschriebenen Apparatur. Der Film (14) wird an einem herausnehmbaren Filmhalter befestigt. Das Ansatzrohr (13) dient für die Evakuierung. Das Rohr mit Spaltblenden für den Eintritt des Röntgenstrahles ist nicht gezeichnet.

Der Kupferstab (1) wird sich auf die Temperatur der Kühlflüssigkeit (bei flüssigem Wasserstoff 20° K) einstellen. Durch Änderung des Druckes in dem Zwischenraum (2) kann man das Wärmetransmissionsvermögen zwischen Kupferstab (1) und Kupferkörper (5) innerhalb weiter Grenzen variieren.

§ 3. Ausführung der Versuche. Bei den Versuchen wurde ein Röntgenrohr mit Kupferantikathode verwendet. Nach einigen Vorbereitungen und Vorversuchen wurde der erste Film, welcher Linien des β-Stickstoffs zeigte,

[1]) Eine Veröffentlichung von Dr. E. Justi über Thermostaten (Ann. d. Phys. **9**, 570, 1931) und eine Unterredung mit ihm an der Deutschen Phys.-Techn. Reichsanstalt ist mir bei der Neukonstruktion in verschiedener Weise von Nutzen gewesen.

am 25. November 1931 aufgenommen. Die Expositionszeit war $4^1/_2$ Stunden bei 10 mA Belastung.

Die Temperatur wurde in der beschriebenen Weise zwischen 43 bis 48° K gehalten. An dem Manometer (12) wurde ein Dampfdruck von 5 bis 15 mm abgelesen. Der Film zeigte die Kupferlinien des Stäbchens, und bei kleinen Ablenkungswinkeln noch einige Linien vom β-Stickstoff, die jedoch meistens aus getrennten Flecken gebildet waren, was einer grobkörnigen Struktur des Niederschlages entspricht.

Um möglicherweise mehrere Linien für größere Ablenkungswinkel zu erhalten, wurde unter sonst gleichen Bedingungen am 11. Dezember eine Aufnahme mit einer Expositionszeit von $7^1/_2$ Stunden gemacht. Obwohl die Linien geringer Ablenkung sehr stark auftraten, waren für größere Ablenkungen auch jetzt nur die Linien des Kupferstäbchens zu sehen. Um festzustellen, daß die neuen Linien wirklich dem β-Stickstoff angehörten, wurde ein Blindversuch gemacht, wo das Kupferstäbchen und das Celluloidröhrchen (8) mittels Kühlung mit flüssigem Wasserstoff während der Exposition auf tiefer Temperatur gehalten wurden. Der Film zeigte nur die Kupferlinien.

Um die Linien des β-Stickstoffs möglichst gut definiert und meßbar zu bekommen, war es vorteilhaft, die Zahl der reflektierenden Körnchen zu vergrößern. Wir versuchten zuerst die Korngröße durch Änderung der Kondensationsgeschwindigkeit zu beeinflussen, aber ohne wesentlichen Erfolg. Wir sind dann dazu übergegangen, den Niederschlag von β-Stickstoff während der Exposition abzuändern. Dies konnte bei unserer Konstruktion in zweierlei Weise erreicht werden.

Durch geringe Erhöhung der Temperatur konnte man den festen Stickstoff auf dem Stäbchen verdampfen lassen, und bei nachfolgender Temperaturerniedrigung wurde die Stickstoffschicht wieder hergestellt. Man kann auch die Schicht von β-Stickstoff abkühlen und in die α-Form umwandeln, dann bei Erhöhung der Temperatur die Umwandlung rückwärts gehen lassen. Es ist dann anzunehmen, daß nach dem Umwandlungsprozeß andere Körnchen von β-Stickstoff in neuer Orientierung entstehen. Das zweite Verfahren wurde als das einfachste am meisten verwendet. Die Umwandlung wurde einmal in der Stunde unter Abrechnung der Exposition vorgenommen.

Am 22. April 1932 wurde ein Film in dieser Weise aufgenommen. Während der Expositionszeit von $6^1/_4$ Stunden wurde die Umwandlung fünfmal vorgenommen. Das Röntgenrohr wurde mit 10 bis 15 mA betrieben. Das so erhaltene Röntgendiagramm, das in Fig. 2 reproduziert

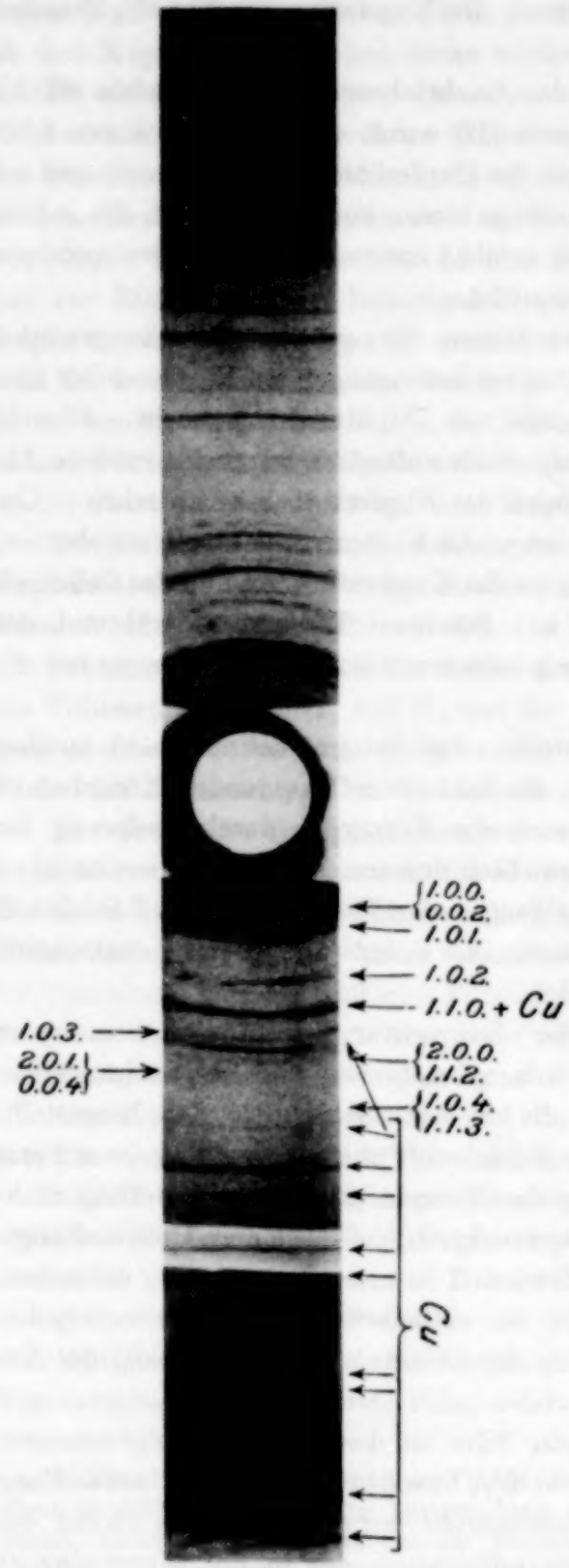


Fig. 2.

ist, zeigte keine Linien, die nicht früher gemessen waren, obwohl die stärksten Linien des β-Stickstoffs mit sehr intensiver Schwärzung auftraten, Für unsere endgültigen Ausmessungen und Festlegung der Ablenkungswinkel der Linien ist die letzte Aufnahme zugrunde gelegt. Für die Beurteilung des Auftretens und der relativen Intensität der Linien haben wir jedoch unsere sämtlichen Pulverdiagramme von β-Stickstoff in Betracht gezogen.

Bei der Deutung der Pulverdiagramme muß man berücksichtigen, daß die Substanz die Oberfläche eines für die homogenen Strahlen nicht durchdringlichen Stäbchens bedeckt und für kleine Ablenkungswinkel wird bei symmetrischer Bestrahlung „dieselbe Linie" von beiden Seiten des Stäbchens reflektiert. Man bekommt Doppellinien, oder die Linie ist von einer Parasitärlinie begleitet. Die parasitären Linien kommen nur bei recht kleinem Ablenkungswinkel vor. Mit einiger Erfahrung wird man gewöhnlich ohne größere Schwierigkeit die Parasitärlinien erkennen. Zur Kontrolle kann man Diagramme mit unsymmetrischer Bestrahlung aufnehmen. Dann verändert

sich das Intensitätsverhältnis für die Komponente eines Dubletts — und auf den beiden Seiten des Films verschiebt sich das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten eines Dubletts in umgekehrter Richtung. Wenn die parasitären Linien erkannt sind, darf man für die quantitative Ausmessung einen Film mit symmetrischer Bestrahlung zugrunde legen.

Den Ablenkungswinkel (φ) berechnet man nach der Formel: $\varphi = k(l - \varepsilon)$; k ist eine Apparatkonstante, l die direkt auf dem Film gemessene Ablenkung der Linien, und ε ist eine Korrektionsgröße, welche im allgemeinen von φ abhängen wird. ε bestimmt man aus den mitphotographierten Linien des Stäbchens unter Berücksichtigung der Dicke der kristallinischen Schicht. Für die beobachteten und gemessenen Linien von β-Stickstoff wurden die Werte von $\sin^2\varphi$ berechnet, und diese sind in der ersten Spalte der Tabelle angegeben.

$a = 4{,}039$, $c = 6{,}670$, $c/a = 1{,}651$, $\lambda = 1{,}539$ Å.

$\sin^2\varphi$	$\frac{3a^2 \sin^2\varphi}{\lambda^2}$	Q	$hkil$	J (beob.)	J (berech.) $\alpha = \beta = 80^0$	J (berech.) $\alpha = \beta = 90^0$
		0,28	0001		5	0
0,0382			$(10\bar{1}0)\,\beta$			
0,0481	0,99	1,00	$10\bar{1}0$	50 [1]	24	23
		1,10	0002		24	27
0,0592	1,22	1,28	$10\bar{1}1$	100	100	100
0,0864			$(10\bar{1}2)\,\beta$			
0,1016	2,10	2,10	$10\bar{1}2$	30	17	14
		2,48	0003		2	0
0,1427	2,95	3,00	$11\bar{2}0$	30 [2]	16	16
		3,28	$11\bar{2}1$		1	0
0,1682	3,48	3,48	$10\bar{1}3$	20	15	17
0,1959	4,05	4,00	$20\bar{2}0$	20	2	2
		4,10	$11\bar{2}2$		16	18
0,2151	4,44	4,28	$20\bar{2}1$	10	11	11
		4,40	0004		2	3
		5,10	$20\bar{2}2$		4	3
0,2714	5,61	5,40	$10\bar{1}4$	5	4	2
		5,48	$11\bar{2}3$		2	0

Die aus der Schwärzung der Linien geschätzten Intensitäten sind in der fünften Spalte angegeben. Die Linie $(11\bar{2}0)$ fällt in die Nähe einer Kupferlinie und ihre Intensität ist deshalb unsicher.

[1]) Hierhin fällt auch die β-Linie von $10\bar{1}1$.

[2]) Fällt mit einer Kupferlinie beinahe zusammen.

Die beobachteten Linien und ihre relativen Intensitäten sind auch in Fig. 3 (*A*) veranschaulicht.

§ 4. Die Bestimmung der Atomanordnung auf Grundlage der Versuchsergebnisse. Während wir mit der Strukturbestimmung auf Grundlage der angegebenen Versuchsergebnisse beschäftigt waren, erschien eine sehr wertvolle Arbeit von Ruhemann[1]), in welcher er unter anderem auch die Struktur von β-Stickstoff behandelt. Er findet, daß seine Beobachtungen durch die Annahme einer hexagonalen Elementarzelle:

$$c/a = 1{,}633 \quad \text{und} \quad a = 4{,}034\ \text{Å}$$

befriedigt werden. Diese Ergebnisse stimmen sowohl in bezug auf Achsenverhältnisse als auf absolute Größe sehr gut mit der Deutung unserer Ergebnisse überein. Unsere Ergebnisse führen zu einer hexagonalen Elementarzelle mit dem Achsenverhältnis $c/a = 1{,}651$ und $a = 4{,}039$. Diese Übereinstimmung ist um so mehr bemerkenswert, als wir mit recht verschiedener Apparatur und Versuchsanordnung gearbeitet haben.

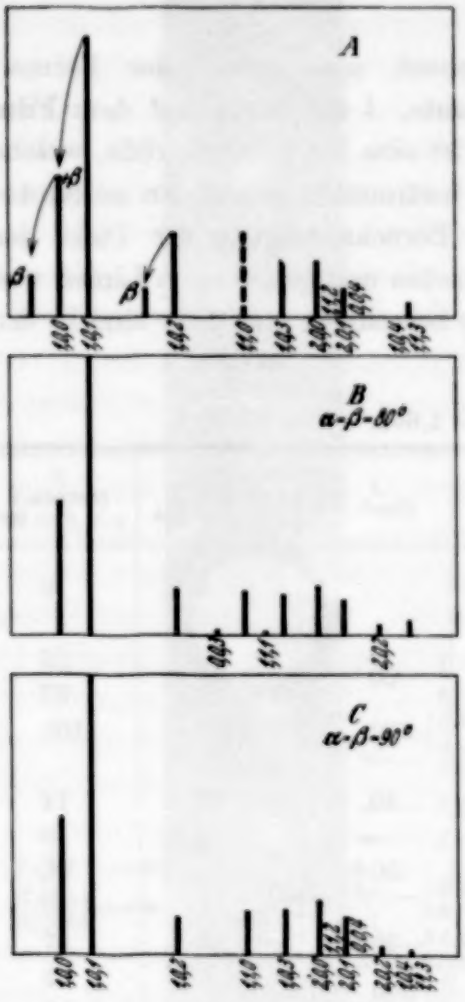


Fig. 3.

Unsere Deutung der Röntgendiagramme und die Bestimmung der Elementarzelle wurden mit Hilfe der logarithmischen Kurven von Hull durchgeführt.

Für die hexagonale Zelle gilt bekanntlich:

$$\frac{3a^2 \sin^2 \varphi}{\lambda^2} = h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2 + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2 = Q.$$

Unter Verwendung der angegebenen Werte von a und c/a haben wir die linke und rechte Seite der Gleichung für die Linien berechnet. Die Ergebnisse sind in der zweiten und dritten Spalte der Tabelle angegeben.

[1]) Martin Ruhemann, ZS. f. Phys. **76**, 368, 1932.

Setzt man die Dichte von β-Stickstoff gleich 1, so findet man für die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle 2,04. Die Zelle enthält also zwei Moleküle und daraus ergibt sich für die Dichte des β-Stickstoffs:

$$\varrho = 0{,}982.$$

Für das Molekularvolumen von β-Stickstoff ergibt sich: $47{,}12 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3$, und für α-Stickstoff der etwas geringere Wert $45{,}33 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3$.

Die Größe des Achsenverhältnisses führt Ruhemann zu der Annahme, daß β-Stickstoff einer dichtesten hexagonalen Kugelpackung entspricht. Er ist aber auf eine nähere Bestimmung der Struktur auf Grundlage der Intensitätsverteilung der Linien und auf eine Diskussion der möglichen Raumgruppen und Lagen der Atomzentren nicht eingegangen.

Für unsere Frage nach der Erklärung der verschiedenen Phosphoreszenzfähigkeit von α- und β-Stickstoff ist jedoch eine weitergehende Strukturbestimmung des β-Stickstoffs sehr wichtig. Für α-Stickstoff haben wir früher eine kubische Struktur nach der Raumgruppe T^4 gefunden. Wie in meiner Veröffentlichung über diese Struktur bemerkt ist, haben die Molekülzentren annähernd, aber nicht genau, solche Lagen, welche der Anordnung einer dichtesten kubischen Kugelpackung entsprechen.

Um die beobachteten Linien des α-Stickstoffs und ihre Intensitätsverteilung zu erklären, muß man den Atomen bestimmte, durch die Raumgruppe fixierte, Lagen zuschreiben. Versucht man die Beobachtungen durch eine dichteste Kugelpackung von Molekülen ohne Rücksicht auf die Lagen der Atome zu befriedigen, so würde man in einen groben Widerspruch mit den Beobachtungen geraten. Eine dichteste Kugelpackung von Beugungszentren würde keine Linien gemischter Indizes geben, während in der Tat eine Reihe solcher Linien beobachtet sind.

Für α-Stickstoff muß man also den Atomen der molekularen Strukturelemente bestimmte, durch die Raumgruppe angewiesene Lagen geben. Die molekularen Elemente sind „festgefroren" und haben keine Rotationsenergie.

Die röntgenometrische Strukturbestimmung auf dieser Grundlage führte weiter zu dem Abstand von 1,07 Å zwischen den Atomen eines molekularen Elementes — also in guter Übereinstimmung mit dem Wert 1,10 Å, welcher aus den Bandenspektren für das Molekül im Gaszustand gefunden ist.

Zu den Bemerkungen von Ruhemann über das Auftreten der beiden Linien (110) und (310) beim α-Stickstoff möchte ich bemerken, daß die auf Grundlage unserer Struktur für diese Linien berechneten Intensitäten so gering sind, daß es kein Wunder ist, daß die Auf-

nahmen nicht immer diese schwachen Linien zeigen. Was die (110)-Linie betrifft, so habe ich in meiner früheren Arbeit angegeben, daß sie annähernd mit der β-Linie der starken (111)-Linie zusammenfällt, und daß deshalb der größte Teil der beobachteten Intensität von der β-Linie (111) herrührt. Die äußerst geringe Intensität der Linien (110) und (310) ist gerade mit der von mir gefundenen Struktur in bester Übereinstimmung.

Wir müssen also von vornherein damit rechnen, daß auch für β-Stickstoff den einzelnen Atomen bestimmte Lagen zuzuschreiben sind, und wir müssen versuchen, wie man auf dieser Grundlage die Intensitätsverteilung im Röntgendiagramm erklären kann. Die Angabe, daß die Struktur einer dichtesten hexagonalen Kugelpackung entsprechen sollte, genügt also nicht für eine genauere Fixierung und Charakterisierung der Struktur.

Die Atome müssen in zweizähligen Lagen mit verfügbaren Parametern angebracht werden. Berücksichtigt man sämtliche, zweizählige Lagen des hexagonalen Systems, so findet man, daß die zweizählige Lage

$$\left(\frac{1}{3},\ \frac{2}{3}\ u\right)\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3}\ \bar{u}\right)$$

sämtliche in Frage kommenden Anordnungen umfaßt. Die Raumgruppe höchster Symmetrie, welche diese allgemeine Punktlage hat, ist D^3_{3d}; $u = {}^1/_4$ gibt die Anordnung der dichtesten Kugelpackung und Erhöhung der Symmetrie. In der Elementarzelle haben wir vier Atome anzubringen.

Zwei Atome in den gleichwertigen Lagen $\frac{1}{3},\ \frac{2}{3}\ u$ und $\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3}\ \bar{u}\right)$.

Zwei Atome in den gleichwertigen Lagen $\frac{1}{3},\ \frac{2}{3}\ v$ und $\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3}\ \bar{v}\right)$.

Die beiden Atome auf derselben c-Achse bilden ein molekulares Element mit dem Atomabstand $(u - v)$.

Für die Strukturamplitude ergibt sich nach einiger Rechnung:

$$S = \cos\frac{l}{2}(\beta - \alpha)\cos\left[\frac{\pi}{3}(-h + k) + \frac{l}{2}(\alpha + \beta)\right], \qquad (1)$$

$$\alpha = 2\pi u,$$

$$\beta = 2\pi v.$$

Die Intensität berechnen wir mit Hilfe der Gleichung

$$J = K \cdot F^2 \cdot \nu\, \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\cos\varphi \sin^2\varphi} S^2, \qquad (2)$$

ν ist der Häufigkeitsfaktor. F ist der bekannte Atomfaktor, welcher für das Stickstoffatom recht schnell mit wachsendem φ abnimmt. K ist durch die Größe und Form des bestrahlten Kristallpulvers bedingt und wird unter den vorhandenen Versuchsbedingungen mit wachsendem φ zunehmen. Bei der Parameterbestimmung muß man sich auf den Vergleich der relativen Intensitäten von recht benachbarten Linien beschränken, und es genügt — wenigstens für die erste Orientierung — die Größe J/KF^2 zu berechnen.

Wir denken uns α und β als rechtwinklige Koordinaten einer Ebene, und wir studieren die Strukturamplitude und die Intensitätswerte in dieser Ebene. Aus der Formel (1) findet man, daß die Intensitäten einer Linie sich um die Linien

$$\left.\begin{aligned} \alpha - \beta &= 0, \\ \alpha + \beta &= 0, \\ \alpha - \beta &= -\pi, \\ \alpha + \beta &= +\pi \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

symmetrisch verteilen. Dabei muß man berücksichtigen, daß für die Reflektionsebenen $(hkil)$ und $(hohl)$ die Strukturamplitude sich in zwei Gruppen teilt. Man braucht deshalb nur die Intensitäten innerhalb des durch die vier Linien [Gleichung (3), Fig. 4] gebildeten Quadrates zu berücksichtigen. Die Punkte auf einer Linie:

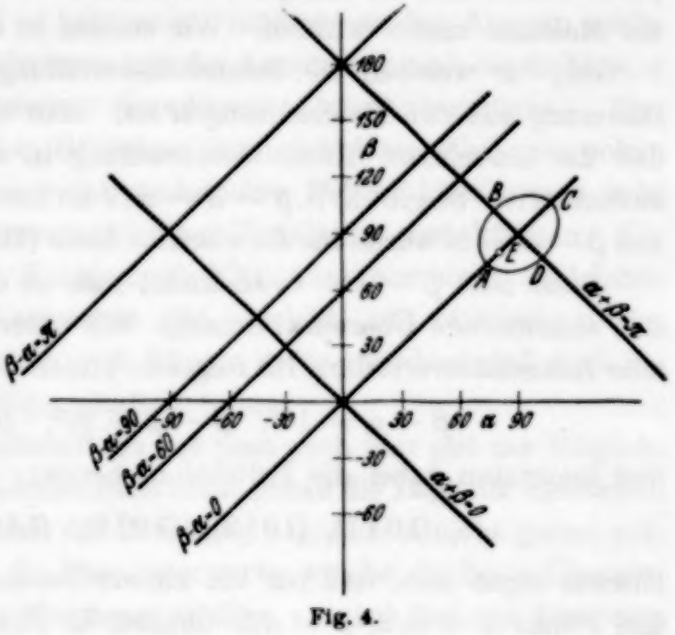


Fig. 4.

$$\alpha - \beta = \text{konstant}$$

geben alle denselben Zentralabstand der Atome im Molekül. Für α-Stickstoff und gasförmigen Stickstoff ist der Atomabstand im Molekül 1,1 Å.

Ungefähr denselben Atomabstand muß man unzweifelhaft auch bei den molekularen Elementen des β-Stickstoffs wiederfinden. Das ergibt:

$$\beta - \alpha = \frac{1{,}1}{c}\, 2\pi$$

$$= \frac{\pi}{3} \text{ (annähernd).}$$

Für diesen Wert von $(\beta - \alpha)$ *würde jedoch die Intensität der Linie* $(10\bar{1}3)$ *unabhängig von dem absoluten Werte von* α *und* β *identisch verschwinden.* Die Linie $(10\bar{1}3)$ tritt aber in der Tat mit mittlerer Stärke auf. Geringe Variationen von $(\alpha - \beta)$ auf beiden Seiten von $\pi/3$ würden auch nicht die berechnete Intensität von (1013) genügend höher bringen.

Falls wir überhaupt mit der richtigen Elementarzelle arbeiten, kann dieser Befund kaum anders gedeutet werden, als daß den einzelnen Atomen keine bestimmte Lage im Gitter zugeschrieben werden kann.

Wir werden uns aber wieder auf den rein röntgenometrischen Standpunkt stellen und die Analyse fortführen als ob wir von dem Atomabstand des Moleküls nichts wüßten. Wir suchen in der (α, β)-Ebene denjenigen Bereich, für welchen die Intensitätsverteilung in annehmbarer Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist. Man überzeugt sich leicht davon, daß die brauchbare Intensitätsverteilung in dem Bereiche $\beta - \alpha < \pi/3$ zu suchen ist. So gibt z. B. $\beta - \alpha = \pi/2$ die Intensität 0 für die Linie $(10\bar{1}2)$ und $\beta - \alpha = \pi$ würde für die stärkste Linie $(10\bar{1}1)$ die Intensität 0 liefern.

Setzt man $\beta - \alpha = 0$, so findet man in der Nähe von $\alpha = \beta = \pi/2$ eine annehmbare Übereinstimmung. Wir untersuchten weiter die theoretische Intensitätsverteilung für folgende Linien der (α, β)-Ebene:

$$\beta - \alpha = 10^0, \quad \beta - \alpha = 20^0, \quad \beta - \alpha = 30^0,$$

und benutzten dabei die Reflektionsebenen:

$$(10\bar{1}1), \ (10\bar{1}2), \ (10\bar{1}3), \ (11\bar{2}2), \ (0003).$$

Hieraus ergab sich, daß nur ein kleiner Bereich ($ABCD$ Fig. 4), welcher den Punkt $\alpha = \pi/2$, $\beta = \pi/2$ umgibt, in Betracht kommen kann. Die Werte $\alpha = \pi/2$, $\beta = \pi/2$ bedeuten, daß die beiden Atomzentren des Moleküls zusammenfallen. Die rein röntgenometrische Analyse führt demnach zu der scheinbar unmöglichen Folgerung, daß die Atomzentren des Moleküls wenigstens annähernd zusammenfallen. Dieser Befund muß aber so gedeutet werden, *daß die Atome keine fixierte Lage im Gittergerüst haben. Die Molekularachsen sind also nicht immer der c-Richtung parallel, sondern sie müssen eine sehr bedeutende Richtungsstreuung aufweisen.*

Diese Richtungsstreuung könnte man sich in verschiedener Weise entstanden denken. Es wäre z. B. möglich, daß eine statistische regellose Verteilung der Achsenrichtungen bei der vorhandenen Temperatur eine geringere potentielle Energie hat als eine Parallelstellung der Achsen entlang der c-Achse geben würde.

Die Zerstreuung der Achsenrichtungen läßt sich auch dynamisch erklären, und diese Auffassung hat wohl die größere Wahrscheinlichkeit

für sich. Die molekularen Elemente könnten entweder rotieren oder die molekularen Achsen könnten um die c-Achse Präzessionsbewegungen ausführen. Bei einer Rotation um eine Achse senkrecht zu der molekularen Achse würde eine möglicherweise vorhandene Polarität im Bau des Moleküls in der Röntgenaufnahme nicht zum Ausdruck kommen können. In diesem Falle müßten notwendigerweise die Molekülzentren die Lage haben, welche der dichtesten Kugelpackung entspricht. D. h.:

$$\alpha + \beta = \pi.$$

Um eine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten für α-Stickstoff zu bekommen, müßten wir den Atomen solche Lagen geben, daß die Molekülzentren von der Anordnung nach der dichtesten Kugelpackung (flächenzentrierter Anordnung) etwas abweichen. Dies deutet darauf hin, daß in dem Gitterbau die molekularen Elemente polare Eigenschaften haben. Diesen recht sonderbaren Befund könnte man wohl auf Ungenauigkeit des röntgenometrischen Verfahrens zurückführen. Die Tatsache aber, daß festes Kohlenoxyd (CO), das aus zwei ungleichen Atomen besteht, Röntgendiagramme gibt, welche mit denjenigen des α-Stickstoffs praktisch identisch sind, könnte dafür sprechen, daß auch die Stickstoffmoleküle polare Eigenschaften haben.

Gilt dies auch für β-Stickstoff, so hat man auch hier mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Molekülzentren nicht genau die Lage der dichtesten Kugelpackung haben, oder daß die Gleichung $\alpha + \beta = \pi$ nicht genau gilt.

Sollte man finden, daß die Parameterwerte, welche die beste Übereinstimmung geben, nicht diese Gleichung erfüllen, so wird dies nur dann eine reale, physikalische Bedeutung haben können, wenn wir annehmen, daß die Zerstreuung der molekularen Achsen entweder statischer Natur ist, oder durch Präzessionsbewegungen zustande kommt.

Berechnet man die Intensitätsverteilung unter der Voraussetzung, daß $\alpha + \beta = \pi$ ist, und für wachsende Werte von $\beta - \alpha$, z. B. 0, 10, 20, 30°, so wird die Übereinstimmung mit den Beobachtungen immer schlechter. Sollen also die Molekülzentren die Lage der dichtesten Kugelpackung haben, so muß auch innerhalb der Fehlergrenze $\alpha = \beta = \pi/2$ erfüllt sein. Die Moleküle werden also wirken, als ob die Atome in dem Molekülzentrum vereinigt wären.

Untersucht man die Intensitätsverteilung auf der Linie $\beta - \alpha = 0$, so findet man die beste Übereinstimmung mit den Beobachtungen nicht für $\alpha = \beta = \pi/2$, sondern bei etwa $\alpha = \beta = 80°$. Die Intensitätsverteilung, welche den Parameterwerten $\alpha = \beta = \pi/2$ entspricht, ist in der sechsten

Spalte der Tabelle und in Fig. 3 C dargestellt, diejenige der Parameterwerte $\alpha = \beta = 80^0$ in der siebenten Spalte der Tabelle und in Fig. 3 B.

Bei dieser Berechnung ist der Strukturfaktor F für das Stickstoffatom berücksichtigt. Die F-Kurve ist nach dem von W. L. Bragg und J. West[1]) angegebenen Verfahren berechnet. Die benutzte F-Kurve ist in Fig. 5 gegeben. Die Zahlen liefern also Relativwerte der Größe J/K der Gleichung (2). Man sieht sofort, daß in beiden Fällen die Parameterwerte die typischen Intensitätsverteilungen des Röntgendiagramms und die Erlöschungen recht gut wiedergeben. Der Grund, weshalb wir die Parameter $\alpha = \beta = 80^0$ (Fig. 3 B) vorziehen, ist hauptsächlich der folgende: Auf dem Diagramm haben wir eine schwache Linie, welche wir durch Reflexionen der Ebenen $(10\bar{1}4)$ und $(11\bar{2}3)$ gedeutet haben, beobachtet. Dagegen haben wir keine Linie $(20\bar{2}2)$ beobachtet, obwohl der Film in diesem Bereiche nicht durch andere Linien oder Schwärzungen gestört ist. Die Parameterwerte $\alpha - \beta = \pi/2$, welche der Anordnung der Molekülzentren nach der dichtesten Kugelpackung entsprechen, führen dazu, daß $(20\bar{2}2)$ etwas stärker als die Doppellinie $\begin{Bmatrix}10\bar{1}4\\11\bar{2}3\end{Bmatrix}$ auftreten sollte. Für $\alpha = \beta = 80^0$ dagegen ist die berechnete Intensität von $(20\bar{2}2)$ kleiner als diejenige des erwähnten Dubletts, so daß das Nichtauftreten dieser Linie erklärt wird.

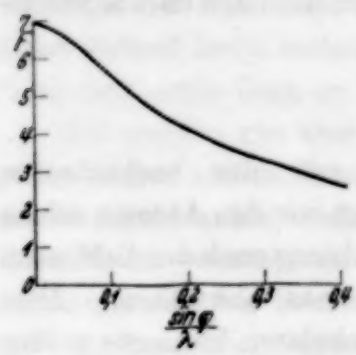


Fig. 5.

Nun ist aber die Linie, welche den Ebenen $(10\bar{1}4)$ und $(11\bar{2}3)$ entsprechen sollte, sehr schwach, und man muß in diesem Punkte weitere Versuche abwarten, bevor man endgültige Schlüsse zieht. Ist aber die betreffende Linie reell, so scheint es, als ob wir gezwungen sind, anzunehmen, daß die Anordnung ein wenig von derjenigen der dichtesten Kugelpackung abweicht. Dies würde bedeuten, daß die Richtungszerstreuung der molekularen Achsen nicht auf Rotationen beruht, sondern sie muß entweder statisch oder durch Präzessionsbewegungen erklärt werden. In jedem Falle müßte die c-Achse eine etwas bevorzugte Richtung sein.

Unabhängig von dieser Frage, ob die beiden Parameter α und β genau $\pi/2$ sind, oder ein wenig davon abweichen, hat unsere Strukturbestimmung ergeben, *daß die Atome keine bestimmte Lage haben, und daß die molekularen Achsen eine bedeutende Richtungszerstreuung aufweisen.*

[1]) W. L. Bragg u. J. West, ZS. f. Kristallogr. **69**, 118, 1929.

Den Röntgenstrahlen gegenüber reflektieren die Moleküle, als ob ihre Atome im Molekülzentrum vereinigt wären. Die Bewegungsfreiheit der molekularen Achsen bedingt, daß die Moleküle im β-Stickstoff weniger fest als im α-Stickstoff gebunden sind, und entspricht dem relativ hohen Dampfdruck der β-Modifikation.

Diese lose Bindung zeigt sich auch darin, *daß der β-Stickstoff, wie wir gesehen haben, ein beträchtlich größeres Molekularvolumen als α-Stickstoff hat.* Das Molekül als Ganzes und nicht die einzelnen Atome ist als Gitterbaustein anzusehen. Für die Intensitätsberechnung müßte man dann eigentlich mit einer F-Kurve des Stickstoffmoleküls gerechnet haben. Da im Durchschnitt die Elektronen viel weiter vom Molekülzentrum als vom Atomzentrum entfernt liegen, würde dies einen steileren Abfall der F-Kurve mit wachsendem Ablenkungswinkel bewirken. *Hierdurch erklärt sich, daß es für β-Stickstoff nur Linien geringer Ablenkungswinkel gibt, während auf dem Diagramm von α-Stickstoff auch Linien größerer Ablenkungswinkel stark auftreten.*

§ 5. Die Phosphoreszenzfähigkeit und der innere Bau der beiden Stickstoffmodifikationen. Von festen Systemen, welche aus Stickstoff und ihren Mischungen mit Edelgasen bestehen, werden eine große Zahl von Schwingungsbanden emittiert. Eine zusammenfassende Übersicht über die wichtigsten Banden und ihre gegenseitige Verwandtschaft ist in einigen früheren Arbeiten gegeben[1]). In diesen Arbeiten ist auch der Ursprung der Banden diskutiert und es ist versucht, für einige der wichtigsten Gruppen die bei dem Emissionsprozeß beteiligten Elektronenzustände näher anzugeben.

Unter den Banden und Bandensystemen ist das ε-System am besten bekannt, und an dieses System schließen sich auch die Serien B, b, b', D, d, F, f und $\varkappa$ an, welche wahrscheinlich denselben Elektronenzuständen angehören.

Für das ε-System haben wir mehr als hundert Schwingungsbanden beobachtet, und bei der Bildung dieser Banden sind im ganzen 22 Schwingungsniveaus des Endzustandes und 7 des Anfangszustandes beteiligt. Die Schwingungsterme lassen sich deshalb sehr genau feststellen. Für das ε-System in Stickstoff-Argon-Mischungen gilt die folgende Termformel:

$$\begin{aligned} \nu &= a + T'(n_1) - T''(n_2), \\ T''(n_2) &= 2353{,}1\, n_2 - 14{,}898, \\ T'_1(n_1) &= 1453{,}1\, n_1 - 14{,}866\, n_1^2, \\ a_1 &= 49\,670\ \mathrm{cm}^{-1}\ \text{(Hauptkomponente)}, \\ a_{II} &= a_1 - 45{,}4. \end{aligned}$$

[1]) L. Vegard, Det Norske Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 2, 1930; Ann. d. Phys. **6**, 487, 1930; L. Vegard, ZS. f. Phys. **75**, 30, 1932.

Für die fundamentale Elektronenfrequenz ν_e ergibt sich:

$$\nu_e = 50120\,\text{cm}^{-1} = 6{,}19\ \text{Volt}$$

und für die Dissoziationsenergie des Endzustandes:

$$D = 11{,}46\ \text{Volt}.$$

In den erwähnten Arbeiten wurde gezeigt, daß der Grundzustand des ε-Systems dem normalen Zustand des Stickstoffmoleküls entspricht. Aus den Gasbanden des Stickstoffs findet man für den Schwingungsterm des normalen Stickstoffmoleküls:

$$T_n = 2345{,}1\ n - 14{,}4\ n^2.$$

Wenn man berücksichtigt, daß das ε-System von den im Gitter eingelagerten molekularen Elementen stammt, ist die Übereinstimmung zwischen diesem Schwingungsterm und demjenigen des ε-Endzustandes eine sehr befriedigende. Die aus dem Schwingungsterm des normalen Stickstoffmoleküls gefundene Trennungsenergie beträgt 11,5 Volt, welche innerhalb der Fehlergrenze mit derjenigen des ε-Grundzustandes übereinstimmt.

Um die Tatsache zu erklären, daß das ε-System für gasförmigen Stickstoff nicht beobachtet ist, wurde angenommen, daß der Anfangszustand des ε-Systems metastabil ist. Es wurden weiter schwerwiegende Gründe dafür angegeben, daß der metastabile Anfangszustand des ε-Systems dem Endzustand der ersten positiven Stickstoffgruppe entspricht.

In der früheren Arbeit habe ich für den Vergleich mit der ersten positiven Gruppe die folgende Termformel von Birge[1]) zugrunde gelegt:

$$\nu = 10979 + 1718{,}4\ n_1 - 14{,}44\ n_1^2 - 1474{,}4\ n_2 + 13{,}98\ n_2^2.$$

Später hat man gefunden, daß für den Endzustand die Schwingungsquantenzahlen um 1 zu vermindern sind, und die richtige Formel[2]) sollte demnach lauten:

$$\nu = 9518{,}59 + 1718{,}4\ n_1 - 14{,}44\ n_1^2 - 1446{,}5\ n_2 + 13{,}93\ n_2^2.$$

In der endgültigen Form stimmt der Endschwingungsterm des Endzustandes der ersten positiven Gruppe fast genau mit demjenigen des Anfangszustandes des ε-Systems überein. Sowohl für den Anfangs- als für den Endzustand des ε-Systems sind die Koeffizienten des Schwingungsterms ein wenig größer als im Falle der entsprechenden Terme des Gaszustandes.

---

[1]) T. Birge, Bull. Nat. Res. Counc. **57**, 232, 1926.
[2]) Intern. Critical Tables V, S. 415.

Sehr wahrscheinlich wird auch die $N_2 - N_4$-Bandenserie durch Übergänge in den normalen Zustand des Stickstoffmoleküls gebildet. Der Anfangszustand sollte einem zweiten metastabilen Zustand des Stickstoffmoleküls entsprechen. Die $N_1 - N_3$-Bandenserie gehört wahrscheinlich dem positiven Stickstoffmolekülion (N_2^+) an, und wird durch den Übergang von einem metastabilen Zustand von N_2^+ in das normale N_2^+-Ion gebildet.

Unsere Deutung führt demnach zu der Auffassung, daß *diejenigen Leuchtvorgänge, welche für den festen Zustand charakteristisch sind und im Nachleuchten vorkommen, durch Übergänge von metastabilen Elektronenzuständen entstehen.* Hierdurch erklärt sich ohne weiteres, daß diese Lichterscheinungen nicht im gasförmigen Zustand auftreten, weil der metastabile Zustand schon vor dem Emissionsprozeß durch Stöße gestört wird. In festem Stickstoff dagegen sollten die metastabilen Zustände nicht oder in viel geringerem Grade gestört werden, so daß die „verbotenen" Übergänge in Tätigkeit treten können.

Auf Grundlage dieser Deutung der Leuchtvorgänge werden wir auch die verschiedene Leuchtfähigkeit der beiden Stickstoffmodifikationen verstehen, wenn wir die gefundenen Unterschiede des inneren Baues des α- und β-Stickstoffs berücksichtigen.

In der α-Form haben nicht nur die Molekülzentren, sondern auch die einzelnen Atome bestimmte, durch die Raumgruppe angewiesene Lagen im Gitter. Die molekularen Elemente mit ihren Achsenrichtungen sind im Gitter festgenagelt. In der β-Form dagegen haben wohl die Molekülzentren fixierte Lagen, die einzelnen Atome aber nicht. Die molekularen Achsen haben eine gewisse, freie Drehbarkeit. Es ist nun anzunehmen, daß die Bewegung der molekularen Elemente (Präzessions- oder Rotationsbewegung) die metastabilen Zustände zerstören. D. h. die durchschnittliche Zeit zwischen der Bildung des metastabilen Zustandes und seiner Zerstörung durch molekulare Unruhe im Gitter ist klein gegenüber der durchschnittlichen Lebensdauer der ungestörten metastabilen Zustände, welche nur durch verbotene Übergänge unter Lichtemission verschwinden.

Die festgefrorenen Moleküle der α-Form dagegen sollten die metastabilen Zustände praktisch ungestört lassen. Die Tatsache, daß man die Banden des gasförmigen Stickstoffs nur während der Anregung und niemals im Nachleuchten beobachtet hat[1]), spricht entschieden dafür, daß es für das Auftreten der Banden im Nachleuchten notwendig ist, daß die Banden durch Übergänge von einem oberen metastabilen Zustand entstehen.

[1]) Vgl. L. Vegard, ZS. f. Phys. **75**, 30, 1932.

Dies gilt erstens nur für die von uns untersuchten, nachleuchtenden (phosphoreszierenden) Systeme. Es ist jedoch wohl anzunehmen, daß diese Bedingung auch bei anderen Phosphoren nötig ist. Die Phosphore müssen dann eine solche Konstitution und inneren Bau besitzen, welche das Weiterleben des metastabilen Zustandes bis zur Emission gestatten. Mit anderen Worten, die emittierenden Zentren müssen in der kristallinen Masse möglichst fest eingebettet (festgefroren) sein.

Die Beweglichkeit der Moleküle in β-Stickstoff steht wohl mit der Tatsache in enger Verbindung, daß diese Form keine eisartige, sondern eine pulverige Masse bildet, und es ist wohl anzunehmen, daß die homogene, eisartige Konsistenz für die Herabsetzung der Störungen der metastabilen Zustände eine günstige Wirkung hat. Könnte man nun annehmen, daß das Abklingen des Phosphoreszenzlichtes allein durch die durchschnittliche Lebensdauer (L) der ungestörten, metastabilen Zustände bestimmt ist, so wäre der Leuchtvorgang wenigstens für festen Stickstoff ziemlich erschöpfend erklärt. Die Intensität (J) des von dem betreffenden Zustand emittierten Lichtes würde nach der Formel

$$J = k\frac{dn}{dt} = k\frac{n_0}{L}l^{-\frac{t}{L}}$$

abklingen. Hier bedeutet n die im Augenblick vorhandenen Moleküle, welche sich in dem metastabilen Zustand befinden, n_0 die Anzahl beim Abbrechen der Anregung ($t = 0$).

Die Abklingungskurven für die verschiedenen Banden des festen Stickstoffs sind noch nicht bestimmt. Nur für die $N_2 - N_4$-Serie liegen Beobachtungen vor, die gestatten, einige wichtige Schlüsse zu ziehen.

Das Abklingen von N_2 ist spektroskopisch in einer großen Zahl von Versuchen beobachtet worden; es läßt sich unter gewöhnlichem Umständen folgendermaßen charakterisieren:

Nach Abbrechen der Erregung fällt zuerst die Intensität recht schnell und wird in einigen Sekunden auf etwa die Hälfte herabgesetzt. Die Halbierungszeit der Intensität wird aber mit der Zeit immer größer und gewöhnlich wird man das N_2-Leuchten 2 bis 3 Minuten beobachten können. Unter gewissen Umständen, die in früheren Arbeiten[1]) genauer erörtert sind, bleibt ein dauerhaftes Nachleuchten von N_2 zurück, das sich stundenlang ohne merkliche Abnahme halten kann. Dies dauerhafte Nachleuchten bedeutet, daß gewisse angeregte Zustände existieren, welche sich sehr lange

[1]) L. Vegard, Comm. Leiden, Nr. 175, S. 35—41, 1925.

halten können. Worin dieser Zustand besteht, läßt sich nicht mit Sicherheit angeben. Es sind drei Möglichkeiten denkbar:

1. Die molekularen Elemente sind in höherliegende, metastabile Zustände gebracht.

2. Die molekularen Elemente sind ionisiert, und die ausgetriebenen Elektronen bleiben in der nichtleitenden Kristallmasse stecken. Je nach der durchschnittlichen Entfernung zwischen ionisierten Molekülen und den eingelagerten Elektronen kann das Abklingen des Leuchtens mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen.

3. Der angeregte Zustand besteht in einer Trennung der Atome der molekularen Elemente, und die Molekülbildung findet unter Lichtemission statt.

Im ersten Falle sollte man erwarten, daß das Abklingen einer bestimmten Bande nach einem Exponentialgesetz stattfindet und keine Änderungen mit den Versuchsbedingungen zeigen würde. Dies stimmt aber nicht mit den Beobachtungen überein.

In dem zweiten Falle sollte man erwarten, daß bei dem Rekombinationsprozeß auch Elektronenübergänge, welche den bekannten Gasbanden entsprechen, stattfinden. Die Gasbanden sind aber nie im Nachleuchten beobachtet.

Im dritten Falle dagegen ist es wohl denkbar, daß bei der Bildung eines Moleküls aus zwei neutralen Atomen gewisse bestimmte und bevorzugte, für den festen Zustand charakteristische Elektronenzustände gebildet werden können.

Sind diese Zwischenzustände bei der Molekülbildung metastabil und werden sie nicht durch Stöße oder Molekularbewegungen im Gitter gestört, so findet die Wiederherstellung normaler Moleküle unter Strahlung statt.

Werden aber die metastabilen Zustände durch Stöße zerstört, so wird die Energie auf den Stoßpartner übergeführt und die Molekülbildung findet ohne Strahlung statt.

Die letzte Annahme, daß die Anregung, welche das dauerhafte Leuchten bedingt, in einer Dissoziation der Moleküle besteht, scheint demnach zu einer plausiblen Erklärung der Tatsachen zu führen.

Vielleicht dürfen wir hier den inneren Zusammenhang zwischen Chemilumineszenz und Phosphoreszenz erblicken. In beiden Fällen sollte es sich um eine Lumineszenz handeln, welche die Molekülbildung begleitet. Als Zwischenstufen entstehen metastabile Zustände, welche in gewissen Systemen sich so lange halten können, daß die Bildung normaler Moleküle

unter Lichtemission stattfindet. In den meisten Systemen werden die metastabilen Zustände so schnell zerstört, daß keine Lichtemission eintritt.

Die Phosphoreszenzerscheinung sollte sich von der Chemiluminezenz wesentlich nur dadurch unterscheiden, daß das reaktionsfähige System durch vorhergehende Einstrahlung (von Licht oder elektrischen Strahlen) zuerst gebildet werden muß.

Diese Anschauung betreffs der Art des Anregungs- und Emissionsvorganges bezieht sich in erster Linie auf die $N_2 - N_4$-Serie; inwieweit diese Anschauung auf die übrigen Banden verfestigter Gase und auf andere Phosphore zu übertragen ist, muß für die einzelnen Fälle beurteilt werden.

Da auch das ε-System das normale Stickstoffmolekül als Endzustand hat, sollte man erwarten, daß die Entstehung des ε-Systems ähnlich wie die $N_2 - N_4$-Serie zu erklären wäre. Im Falle der $N_1 - N_3$-Serie dagegen, welche wahrscheinlich N_2^+ als Endzustand hat, muß man annehmen, daß bei der Anregung sowohl eine Dissoziation als eine Ionisation des einen Atoms statttindet. Findet die Wiedervereinigung zwischen einem neutralen Atom und einem positiven Atomion statt, so bekommt man die $N_1 - N_3$-Serie. Das positive Atomion hält sich aber nur sehr kurze Zeit, und deshalb findet man, daß die $N_1 - N_3$-Serie gewöhnlich nach dem Aufhören der Erregung momentan erlöscht. Nur unter ganz besonderen Verhältnissen, z. B. in Mischungen mit gefrorenen Edelgasen, können sich die Atomionen so lange halten, daß die $N_1 - N_3$-Serie auch im Nachleuchten auftritt. Findet Neutralisation der Atome statt, bevor Molekülbildung eintritt, sollten unter anderem das ε-System und die $N_2 - N_4$-Serie gebildet werden.

Diese Erklärung von der Bildung der $N_1 - N_3$-Serie gründet sich auf die Größe der Schwingungsfrequenz und auf die Tatsache, daß die relative Intensität der $N_1 - N_3$-Serie sehr rasch mit der Dichte der anregenden Kathodenstrahlen zunimmt.

Wie auch in einer früheren Arbeit[1]) erwähnt, führt unsere Deutung der Leuchtvorgänge zu dem Schluß, daß es für das Auftreten des eigenartigen Leuchtens nicht an und für sich notwendig ist, daß die Systeme sich in festem Zustand befinden. Durch Verwendung der α-Form des festen Stickstoffs erreicht man, daß die metastabilen Zustände nicht zerstört werden. Dasselbe erreicht man aber auch bei genügender Herabsetzung des Druckes. Könnte man Stickstoffgas unter genügend geringem Druck mit Kathodenstrahlen zu merkbarer Intensität anregen, so sollte man er-

---

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **75**, 30, 1932.

warten, daß die für α-Stickstoff charakteristischen Banden auch von der Gasphase emittiert werden können.

Nun findet man, daß besonders die im langwelligen Teil des Nordlichtspektrums vorkommenden Linien oder Banden mit typischen Linien von verfestigtem Stickstoff korrespondieren. In diesem Befund habe ich zuerst ein Argument zugunsten der Auffassung gesehen, daß die Temperatur in der Nordlichtregion so niedrig ist, daß die Moleküle zu kristallinischen, submikroskopischen Körnchen zusammengefroren sind. Nach der jetzt gewonnenen Einsicht in die Leuchtvorgänge ist dieser Schluß nicht erlaubt, indem Übergänge von metastabilen Zuständen durch den sehr niedrigen Druck der höchsten Atmosphärenschichten bewirkt werden können.

Auf Grundlage der im Nordlichtspektrum auftretenden Rotationsbanden der negativen Stickstoffgruppe habe ich kürzlich eine recht genaue Temperaturbestimmung der höchsten Atmosphärenschichten (in 100 bis 125 km Höhe) durchführen können. Einzelheiten betreffs dieser Bestimmung sind an anderer Stelle beschrieben[1]). In dieser Verbindung möchte ich nur erwähnen, daß Spektralaufnahmen von Nordlichtern, die während Zeitintervallen von einigen Wochen aufgetreten sind, eine durchschnittliche Temperatur von etwa -30^0 C oder 243^0 abs. geben. Die Temperatur ist also ungefähr von derselben Größe, wie man sie für den unteren Teil der Stratosphäre findet. Die hohe Temperatur, welche bei einigen Forschern für die Nordlichtregion angenommen worden ist, existiert nach unseren Temperaturmessungen nicht. Das bedeutet unter anderem, daß die atmosphärische Materie, wie ich früher gefunden habe, durch den elektrischen Auftrieb und nicht durch thermische Wirkung nach großen Höhen getrieben wird.

Bei der Durchführung der Strukturbestimmung von β-Stickstoff haben mich die Herren S. Stenholt, Leif Bilberg und H. Th. Ringdal in sehr wertvoller Weise unterstützt und ich möchte gern meinen besten Dank dafür aussprechen.

„Statens Forskningsfond" und „Nansenfondet" haben mir die für die Durchführung dieser Untersuchungen notwendigen Geldmittel bewilligt und ich möchte meine Dankbarkeit für diese Unterstützung hierdurch zum Ausdruck bringen.

Oslo, Physikalisches Institut.

---

[1]) Geophys. Publ. **9**, Nr. 11, 1932; Terr. Magn. 1932.

Über den Ramaneffekt des CO.

Von **E. Amaldi** in Rom.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1932.)

Es wird der Ramaneffekt des CO unter 6 Atm. Druck untersucht. Das Rotations-Ramanspektrum und die schon bekannte Schwingungslinie $\Delta\nu = 2145\,\mathrm{cm}^{-1}$ werden beobachtet.

Der Ramaneffekt des CO unter Atmosphärendruck ist von Rasetti[1]) untersucht worden, aber wegen der geringen optischen Anisotropie des Moleküls hat dieser nur eine Ramanlinie $\Delta\nu = 2142\,\mathrm{cm}^{-1}$ und kein Rotations-Ramanspektrum beobachtet.

Daher habe ich eine Neuuntersuchung des CO unter 6 Atm. Druck mit Anregung durch Hg 2536,6 Å und Reabsorption der Resonanzlinie durch Hg-Dampf vorgenommen. Als Apparatur ist die von Rasetti[2]) benutzt; der Spektrograph war ein Hilger E_{315}. Die Belichtungszeit betrug 50 Stunden und als Platten wurden Cappelli „extrarapid" benutzt.

Das Gas wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ameisensäure hergestellt und durch einen Kompressor auf den gewünschten Druck komprimiert.

In Fig. 1 ist die Platte ungefähr 14 fach vergrößert reproduziert; sie zeigt die von Hg 2536,6 Å angeregten R- und P-Zweige des Rotations-Ramanspektrums. Fig. 2 gibt die mittels eines Zeissschen Registrierphotometers erhaltene Photometerkurve der Platte in demselben Gebiet.

Zehn stokessche und zwölf antistokessche Linien wurden gemessen und durch die Formel

$$\Delta\nu = B\,(4\,J + 6) \quad J = 0,\ \pm 1,\ \pm 2, \ldots$$

der Wert von B ermittelt;

$$B = 1{,}925 \pm 0{,}02\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Daraus findet man das Trägheitsmoment

$$I = 1{,}44 \cdot 10^{-39}\,\mathrm{g\,cm}^2.$$

---

[1]) F. Rasetti, Cim. **6**, 356, 1929.
[2]) F. Rasetti, Cim. **7**, 261, 1930.

Dieser Wert ist etwas kleiner als der aus den ultraroten Banden berechnete[1]).

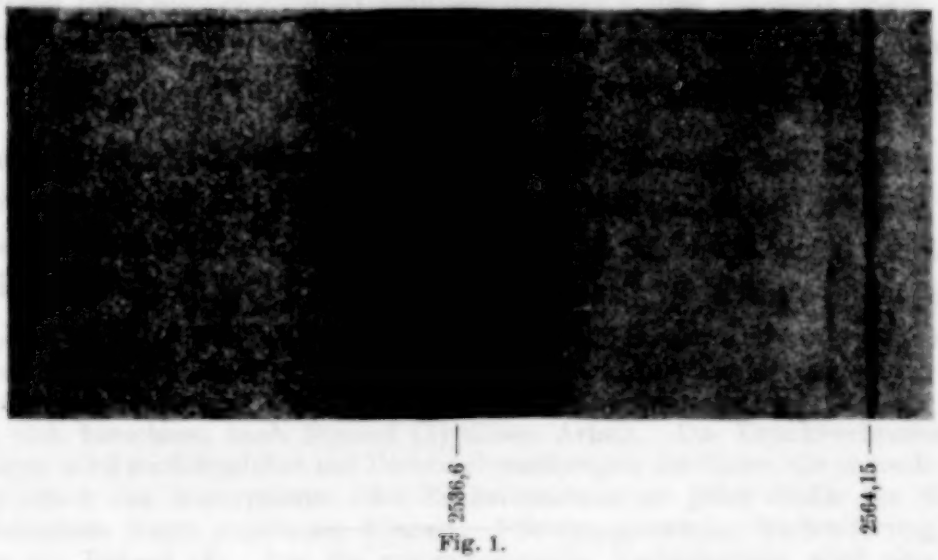


Fig. 1.

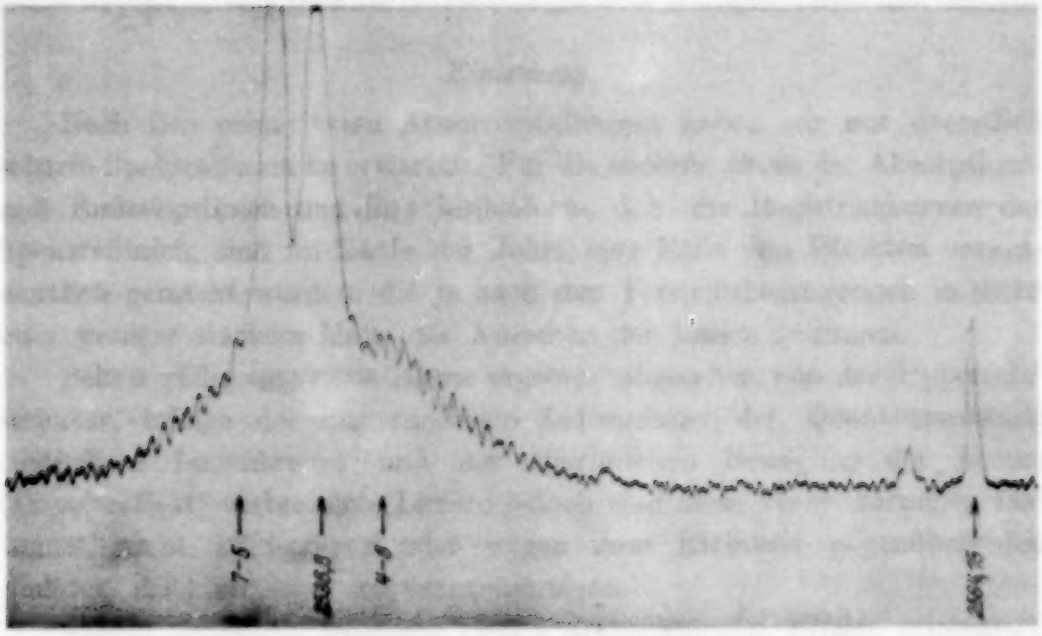


Fig. 2.

Außerhalb des Rotationsspektrums findet man den unaufgelösten Q-Zweig der Rotationsschwingungsbande $0 \rightarrow 1$, der eine Frequenzverschie-

[1]) C. P. Snow u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 462, 1929.

bung um $2145 \pm 1\ cm^{-1}$ hat. Dabei wurde als Anregungsfrequenz $39411{,}1\ cm^{-1}$ angenommen.

Nach Rasetti würde die Schwingungsfrequenz etwa $3\ cm^{-1}$ niedriger liegen. Wegen der Schwäche des von Rasetti erhaltenen Spektrums halte ich den angegebenen Wert für wahrscheinlicher.

Zum Schluß möchte ich den Herren Dr. E. Segrè und Dr. C. J. Bakker des Lab. Physica in Amsterdam für die Photometrierung der Platte bestens danken. Auch Herrn Dr. G. Roberti vom Istituto Chimico der hiesigen Universität bin ich für die Herstellung des Gases zu Dank verpflichtet.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut Rostock.)

Druckverbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien.

Von **M. Kulp** in Rostock.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1932.)

Für Absorptions- und Emissionslinien wird die Linienbreite und Verschiebung zurückgeführt auf die Einwirkung sämtlicher umgebenden Atome oder Moleküle. Dabei ergibt sich die Druckverschiebung schon bei völlig gleichmäßiger und zeitlich unveränderter Dichte der Gasmoleküle innerhalb des Gasvolumens und läßt sich berechnen nach Formel (1) dieser Arbeit. Die Druckverbreiterung dagegen wird zurückgeführt auf Dichteschwankungen des Gases, die je nach dem Augenblick des Absorptions- oder Emissionsaktes an jeder Stelle des Gases verschiedene Werte annehmen können. Für symmetrische Verbreiterung gilt dann die Formel (4). Für die unsymmetrische Verbreiterung wird eine Erklärung gegeben und ein Ansatz zur Berechnung in Formel (6) geliefert. Das letzte Kapitel enthält spezielle Betrachtungen über Multiplettlinien und anderes.

Einleitung.

Nach den primitivsten Atomvorstellungen haben wir nur unendlich scharfe Spektrallinien zu erwarten. Für die *endliche Breite* der Absorptions- und Emissionslinien und ihre Linienform, d. h. die Registrierkurven der Spektrallinien, sind im Laufe der Jahre eine Fülle von Effekten verantwortlich gemacht worden, die je nach den Versuchsbedingungen in mehr oder weniger starkem Maße das Aussehen der Linien bedingen.

Schon völlig *ungestörte Atome* ergeben, abgesehen von der Hyperfeinstruktur, infolge der nur endlichen Lebensdauer der Quantenzustände (natürliche Linienbreite) und der thermischen Bewegung der Atome (Dopplereffekt) verbreiterte Linien, jedoch sind diese Verbreiterungen fast immer leicht zu isolieren oder wegen ihrer Kleinheit gegenüber den anderen Effekten sogar zu vernachlässigen.

Diesen druckunabhängigen stehen *druckabhängige Effekte* gegenüber, die auf irgendwelche Einflüsse der Umgebung, sei es durch die umgebenden Atome oder Moleküle, sei es durch Ionen oder Multipole, zurückzuführen sind. So z. B. die *Stoßdämpfung*. Sie erklärt zwar die Linienbreite nach der klassischen Lorentzschen Theorie durch die Stoßzahl (eine quantenmechanische Berechnung der Stoßdämpfung scheint es noch nicht zu geben), führt sie damit aber auf eine neue Unbekannte, nämlich den Stoßquer-

schnitt[1]) zurück, der bedingt wird durch die Wechselwirkungen der Atome oder Moleküle untereinander. Eine Berechnung der Stoßdämpfung ist daher nur möglich mit der Kenntnis dieser Wechselwirkungen. Dasselbe gilt von dem *intermolekularen Starkeffekt*, der die Linienbreite aus der elektrischen Wechselwirkung mit der Umgebung als beginnende Aufspaltung zu erklären versucht. Auch die starke *Eigendruckverbreiterung* begründet man mit den Resonanzwechselwirkungen gleicher Atome. Es sei ferner noch erwähnt eine Verbreiterung durch das *Zusammenwirken von Stoß und Strahlung*, wie es von Oldenberg[2]) u. a. gefunden wurde. Ganz besonders wichtig für die Erklärung der Druckeffekte dürften endlich *Polarisationswirkungen* der Gasmoleküle sein.

Wie man sieht, kommt es bei all diesen Theorien auf die verschiedenen Wechselwirkungen der Gasatome oder Moleküle untereinander an, und alle fehlgeschlagenen oder unvollkommenen Versuche der Deutung experimenteller Ergebnisse, wie z. B. der Druckverbreiterung der Hg-Linie 2537 Å, dürften verursacht sein durch Vernachlässigung oder nur teilweise Berücksichtigung einer oder einiger dieser Wechselwirkungen in den oben angeführten Theorien. Es liegt daher nahe, alle Druckeffekte direkt aus der Gesamtheit der Wechselwirkungen zu berechnen. Hier bietet sich ein sehr brauchbares Mittel in den aus der Bandenspektroskopie bekannten Franckschen *Potentialkurven*, die die Wechselwirkungsenergie zweier Atome bei Annäherung wiedergeben. Die Potentialkurven sind in letzter Zeit schon mehrfach zu diesem Zweck herangezogen worden, und zwar wohl zuerst von Winans[3]), Jablonski[4]) und Weizel[5]), und in erweitertem Sinne als Übergang zum Molekülspektrum auch von H. Kuhn[6]) u. a. Beschränken sich jedoch die angeführten Verfasser auf qualitative Betrachtungen, so ist zum ersten Male eine quantitative Berechnung der Druckeffekte von H. Margenau[7]) durchgeführt worden.

---

[1]) Der optische Stoßquerschnitt ist bedeutend größer als der gaskinetische, wie zuerst von Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. **43**, 96, 1914 gefunden wurde.

[2]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928; **51**, 605, 1928; **55**, 1, 1929. H. Kuhn u. O. Oldenberg, Phys. Rev. **41**, 72, 1932; V. Weisskopf, ZS. f. Phys. **75**, 287, 1932; R. Minkowski, ebenda **55**, 16, 1929.

[3]) T. G. Winans, Phil. Mag. **7**, 558, 1929.

[4]) A. Jablonski, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931.

[5]) W. Weizel, Phys. Rev. **38**, 642, 1931.

[6]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **72**, 462, 1931; **76**, 782, 1932; O. Oldenberg, l. c.

[7]) H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 387, 1932. Die Margenausche Berechnung erschien während der Abfassung dieser Arbeit. Obwohl Margenau schon mehrere der hier angeführten Resultate angibt, sei die Arbeit dennoch

Die Potentialkurven müssen alle im vorangehenden Absatz aufgeführten Effekte wiedergeben können. Ein Quantensprung entspricht jetzt einem Übergang von einer Potentialkurve zu einer anderen, an einer Stelle, die dem jeweiligen Abstand der Atome entspricht. Eine Starkeffektaufspaltung wird sich in einer Aufspaltung der Potentialkurven bei Annäherung zweier Gasatome oder Moleküle wiederfinden. Bei Stoßdämpfung wird die Potentialfunktion komplex mit kleinem imaginären Anteil. Endlich spiegeln sich alle Wechselwirkungskräfte wieder in der Gestalt der Potentialkurven. Ihr Verlauf ist verantwortlich zu machen für die beobachteten Erscheinungen der Druckverschiebung wie der symmetrischen und unsymmetrischen Druckverbreiterung, wie im folgenden gezeigt werden soll.

I. Die Druckverschiebung.

Die Potentialkurven lassen sich in den meisten Fällen wenigstens qualitativ angeben. Denn aus den van der Waalsschen Kräften ist bekannt, daß sich alle Atome in großen Entfernungen anziehen. Die An-

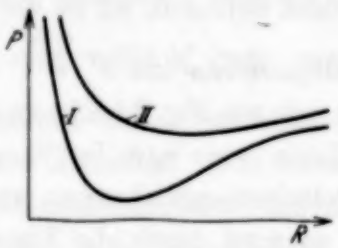


Fig. 1.

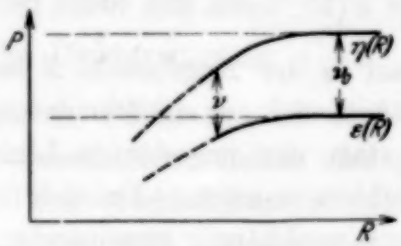


Fig. 2.

ziehung ist zurückzuführen auf eine gegenseitige Polarisation der Atome oder Moleküle. Für große Entfernungen der beiden Partner erhalten wir also Anziehungskurven, d. h. mit abnehmendem Abstand R fallende Potentialkurven (Fig. 1). Für größere Annäherung treten neben den Polarisationskräften andere Wechselwirkungen auf, die grundverschiedene Kurven verursachen können, im wesentlichen wohl zwei Typen, ein tiefes Minimum bei Molekülbildung (I in Fig. 1) oder ein sehr flaches ohne feste Bindung der Partner (II in Fig. 1). Bei den meisten Versuchen werden die Hauptrolle die Polarisationskräfte spielen, erst bei sehr hohen Drucken werden auch die anderen Kräfte zu berücksichtigen sein. Da nun der mittlere Atomabstand im Gas auch bei Drucken von einigen Atmosphären noch sehr groß ist, und nach London[1]) die Polarisationskräfte mit der

veröffentlicht, da dieselben Resultate auf ganz anderem Wege erhalten, veranschaulicht und wesentlich erweitert wurden.

[1]) F. London, ZS. f. phys. Chem. **11**, 222, 1930.

sechsten Potenz der Entfernung abnehmen, dürfte man leicht geneigt sein, die Druckeinflüsse auf die Spektrallinie darauf zurückzuführen, daß zwar die große Menge der Atome wegen ihres großen Abstandes das absorbierende Atom in keiner Weise beeinflußt, daß vielmehr die Verbreiterung und Verschiebung dadurch zustande kommt, daß sich im Augenblick des Absorptionsaktes in großer Nähe ein oder höchstens einige störende Atome befinden. Eine Berechnung ergibt dann nur sehr kleine Effekte von viel zu geringer Größenordnung. Es haben also auch die entfernteren Atome einzeln zwar einen geringen, aber durch ihre große Anzahl doch einen merklichen Einfluß. Dieser Einfluß läßt sich folgendermaßen berechnen.

Wir betrachten den Fall der Absorption bei Fremdgaszusatz, etwa Hg von sehr geringem Druck, um Eigendruckverbreiterung zu vermeiden, und N_2 als Fremdgas. Sind N Fremdgasatome in dem Volumen V und damit die Dichte N/V, so befinden sich in einer Kugelschale vom Radius R und der Dicke dR um das absorbierende Atom $N/V\, 4\pi R^2 dR$ störende Atome. Ist die potentielle Energie zwischen dem absorbierenden und einem Fremdatom $\varepsilon(R)$, wenn sich beide im Grundzustand befinden, so ist die Atomanzahl in der Kugelschale R noch zu multiplizieren mit $e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}}$. Wäre im Abstand R nur ein Fremdatom, so würde, wie aus Fig. 2 leicht zu ersehen ist, statt der ungestörten Linie ν_0 die Linie $\nu = \nu_0 + [\eta(R) - \varepsilon(R)]$ absorbiert werden. Da sich nun die Polarisationswirkungen mehrerer Atome unabhängig voneinander addieren, so wird durch die Einwirkung der gesamten Kugelschale R die Linie

$$\nu' = \nu_0 + \frac{N}{V} e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}} 4\pi R^2 dR [\eta(R) - \varepsilon(R)]$$

absorbiert. Wir erhalten also eine Linienverschiebung

$$\Delta = 4\pi \frac{N}{V} e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}} R^2 dR [\eta(R) - \varepsilon(R)].$$

Zu dieser Linienverschiebung sind einfach hinzuzuaddieren diejenigen aller übrigen Kugelschalen, so daß die gesamte *Druckverschiebung* beträgt:

$$D = 4\pi \frac{N}{V} \int e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}} [\eta(R) - \varepsilon(R)] R^2 dR. \qquad (1)$$

Dieses Integral gilt für den Fall, daß sich die Wechselwirkungskräfte von mehreren Atomen einfach einzeln addieren und keine gequantelten Schwingungen auftreten oder wenigstens nicht in merklichem Betrage. Es ist dann zu erstrecken über das gesamte Volumen V. $\eta(R)$ und $\varepsilon(R)$ haben die

Form $-C/R^6$ und lassen sich nach London[1]) aus den Dispersions-f-Werten ausrechnen.

Die Druckverschiebung ergibt sich als proportional mit der relativen Dichte N/V, wie es auch von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker[2]) experimentell gefunden wurde. Mit Drucksteigerung gewinnen nicht etwa die Gebiete mit kleinem R einen stärkeren Einfluß als die mit großem R, vielmehr ist die Druckverschiebung von vornherein durch die gesamte Potentialkurve bestimmt. Die Formel (1) erhält auch Margenau[3]) auf anderem Wege. Er hat auch für verschiedene Fälle den Wert des Integrals, das nicht direkt zu integrieren ist, ausgerechnet und findet eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

II. Die Druckverbreiterung.

a) Qualitative Betrachtung. Die druckverschobene Linie ν' nach Gleichung (1) hat gegenüber der ungestörten Linie ν_0 noch keinerlei Verbreiterung erfahren. Dies hat seinen Grund darin, daß für die störenden Atome eine zeitlich ganz unveränderliche Dichteverteilung $\left(\frac{N}{V} e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}}\right)$ angenommen wurde, während in Wahrheit die *Dichte an jeder Stelle des Volumens schwankt.* Wir haben also zu verschiedenen Zeiten eine ganz verschiedene Dichteverteilung und damit bei den verschiedenen Absorptionsakten auch ganz verschiedene Verschiebungen. Alle zusammen ergeben eine beiderseits verbreiterte Linie. Es wird allerdings die häufigste Dichteverteilung die gleichmäßige $\left(\frac{N}{V} e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}}\right)$ des vorigen Abschnitts I sein, also die stärkste Absorption innerhalb der Linie ergeben. Erst dies berechtigt dazu, die im vorigen Abschnitt abgeleitete Druckverschiebung zu identifizieren mit der experimentell gemessenen Verschiebung des Linienmaximums.

Schon Margenau[3]) gibt in seiner Arbeit eine Formel für die Linienverbreiterung an, durch Berechnung der mittleren statistischen Streuung der Linienverschiebungen um den Wert D [Gleichung (1)] (nicht durch die Dichteschwankungen); dieser Mittelwert ist jedoch nicht exakt mit der experimentellen Halbwertsbreite zu identifizieren. Auch gibt Margenau

---

[1]) F. London, l. c.

[2]) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

[3]) H. Margenau, l. c.

für die Unsymmetrie der Verbreiterung keine Erklärung. Es soll deshalb hier versucht werden, alle gewünschten Daten, Verschiebung, Halbwertsbreite und Unsymmetrie, durch *eine* Rechnung zu erhalten, und zwar durch Berechnung der gesamten Linienform, d. h. der Intensitätsverteilung innerhalb der Linie.

An jeder Stelle des Gases ist die Dichte Schwankungen unterworfen. Die häufigste Gasdichte an einer bestimmten Stelle ist die mittlere Dichte $\frac{N}{V} e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}}$. Wenn überall die Dichteschwankungen symmetrisch um diesen Mittelwert liegen, so werden auch die verschieden großen Linienverschiebungen symmetrisch um die mittlere Verschiebung D liegen, gleichgültig, wie die Potentialkurven auch immer gestaltet sein mögen. Wir erhalten eine *symmetrische Verbreiterung*, jedoch niemals eine Erklärung der Unsymmetrie. Hierzu ist vielmehr eine Unsymmetrie der Dichteschwankungen erforderlich. Diese ist auch tatsächlich vorhanden. Denn, greife ich irgendein kleines Volumen aus dem Gas heraus, so wird in ihm am häufigsten eine mittlere Atomanzahl $\overline{N}$ sein. Die Atomanzahl wird aber nach der einen Seite nur bis zum Wert $N = 0$ schwanken können, nach der anderen Seite jedoch bis weit über den zu $\overline{N}$ symmetrisch gelegenen Wert $N = 2\,\overline{N}$ hinaus. Man sieht sofort, daß die Schwankungen unsymmetrisch sein müssen. Die Unsymmetrie wird erheblich sein, wenn das betrachtete Teilvolumen sehr klein ist, sie wird zu vernachlässigen sein, wenn es sehr groß gewählt wird, daher eine große häufigste mittlere Dichte und sehr selten die Dichte $N = 0$ besitzt. Dies nur, um die Möglichkeit einer *unsymmetrischen Verbreiterung* plausibel zu machen. Die Einzelheiten bringen die folgenden Rechnungen.

b) Berechnung der symmetrischen Druckverbreiterung. Da die exakte *Berechnung der Linienform* komplizierterer Art ist und auf ein unlösbares Integral führt, sei zunächst ein einfacherer Fall berechnet, der allerdings die Unsymmetrie nicht wiedergibt. Irgendeine bestimmte Dichteverteilung wird eine bestimmte Linienverschiebung von ν_0 bis zu einer Frequenz ν ergeben. Die Häufigkeit dieser Dichteverteilung gibt einen Teil der Gesamtintensität J_ν der Absorptionslinie an der Stelle ν. Die Gesamtintensität J_ν erhält man dann durch Summation über die Häufigkeiten aller derjenigen Dichteverteilungen, die dieselbe Linienverschiebung $\nu_0 - \nu$ ergeben. Um alle diese Fälle zu erfassen, kann man folgendermaßen vorgehen.

Wir teilen das gesamte Gasvolumen ein in konzentrische Kugelschalen um das absorbierende Atom mit dem Radius R_i und der Dicke dR_i. In

jeder Kugelschale mögen sich die variable Anzahl von N_i Atomen befinden. N_i schwankt dann um einen häufigsten Wert $\bar{N}_i = 4\pi R^2 dR \frac{N}{V} e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}}$. Wir machen jetzt die Voraussetzung, daß $\bar{N}_i$ für alle Kugelschalen so groß sei, daß wir die Wahrscheinlichkeit der resultierenden Dichteschwankung in jeder Kugelschale durch eine Gaußsche Fehlerkurve darstellen können, und zwar nach Smoluchowski durch

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}_i}} e^{-\frac{1}{2\bar{N}_i}(N_i-\bar{N}_i)^2} = A_i e^{-\frac{(N_i-\bar{N}_i)^2}{2\bar{N}_i}}.$$

Nehmen wir jetzt aus rein rechnerisch praktischen Gründen, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, nicht eine unendlich scharfe Linie ν_0, sondern $J = J_0 e^{-B(\nu-\nu_0)^2}$ als Linienform der völlig ungestörten Linie an, so wird die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Dichteverteilung oder die Teilintensität, die zur Gesamtintensität der Linie ν durch die gegebene Dichteverteilung beigetragen wird, bestimmt sein durch:

$$J_0 e^{-B(\nu-\nu_0)^2} \cdot \prod_i A_i e^{-\sum_i \frac{(N_i-\bar{N}_i)^2}{2\bar{N}_i}}.$$

Hierin bedeutet $\prod_i$ bzw. $\sum_i$ das Produkt bzw. die Summe über alle Kugelschalen. Die Lage der Linie, die bei dieser Dichtekonstellation absorbiert wird, ist gegeben durch die Verschiebung

$$\sum_i N_i(\eta_i - \varepsilon_i) = \sum_i N_i c_i,$$

wenn $\eta_i - \varepsilon_i = c_i$ gesetzt wird. Durch Substitution erhält man dann:

$$J_0 e^{-B(\nu-\nu_0-\sum_i N_i c_i)^2} \prod_i A_i e^{-\sum_i \frac{(N_i-\bar{N}_i)^2}{2\bar{N}_i}}.$$

Lassen wir jetzt die Dichteverteilung in allen Kugelschalen konstant und variieren sie nur in der ersten durch alle möglichen Werte hindurch, so gibt die Summation oder besser das Integral über alle diese Fälle die Teilintensität J_{ν_1}, die durch die erste Kugelschale beigetragen wird.

$$J_{\nu_1} = J_0 \prod_i A_i \int e^{-B(\nu-\nu_0-\sum_i N_i c_i)^2} e^{-\sum_i \frac{(N_i-\bar{N}_i)^2}{2\bar{N}_i}} dN_1.$$

Durch Fortsetzen dieses Verfahrens über alle Kugelschalen erhält man schließlich alle überhaupt nur möglichen Dichtekonstellationen, und für die Intensitätsverteilung in der verbreiterten Linie die Formel:

$$J_\nu = J_0 \prod_i A_i \int e^{-B(\nu-\nu_0-\sum_i N_i c_i)^2} e^{-\sum_i \frac{(N_i-\bar{N}_i)^2}{2\bar{N}_i}} dN_1 dN_2 dN_3 \ldots \quad (2)$$

Hierin sind alle Integrationen von $N_i = 0$ bis $N_i = N$ zu erstrecken. Die Integration läßt sich jedoch nur durchführen, wenn diese Annahmen modifiziert werden. Da N ja außerordentlich groß ist, wird man die eine Grenze ruhig bis $N_i = +\infty$ erweitern können. Ebenso wird man aber auch nach der anderen Seite bis $N_i = -\infty$ statt nur bis $N_i = 0$ integrieren dürfen, weil unter der Voraussetzung des großen Mittelwertes $\bar{N}_i$ das Integral von 0 bis $+\infty$ nur wenig verschieden ist von dem Integral erstreckt von $-\infty$ bis $+\infty$. Man erhält dann durch eine Umrechnung:

$$J_\nu = J_0 \prod_i A_i e^{-B(\nu-\nu_0)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-B(\sum N_i c_i)^2} e^{+2B(\nu-\nu_0)\sum_i N_i c_i} e^{-\frac{1}{2}\sum_i \frac{N_i^2}{\bar{N}_i}} e^{\sum_i N_i} e^{-\frac{1}{2}\sum_i \bar{N}_i} dN_2 dN_3 \ldots$$
$$\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-N_1^2\left(Bc_1^2+\frac{1}{2\bar{N}_1}\right)} e^{N_1\left(2B(\nu-\nu_0)c_1 - 2Bc_1\sum_i N_i c_i + 1\right)} e^{-\frac{1}{2}\bar{N}_1} dN_1.$$

Das Integral über N_1 ergibt ausgerechnet:

$$\sqrt{\frac{2\pi\bar{N}_1}{2\bar{N}_1 c_1^2 B + 1}}\, e^{+\frac{\bar{N}_1[2Bc_1((\nu-\nu_0)\sum - N_i c_i)+1]^2}{2(2\bar{N}_1 c_1^2 B+1)} - \frac{1}{2}\bar{N}_1}.$$

Hier ist überall unter $\sum_i$ die Summation über alle i außer $i = 1$ verstanden. Durch sukzessive Integration, die hier nicht wiedergegeben sei, kommt man nun endlich unter Benutzung der Substitution $A_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}_i}}$ zu der Lösung:

$$J_\nu = \frac{J_0}{\sqrt{2B\sum_i \bar{N}_i c_i^2 + 1}}\, e^{-\frac{B\left[\nu-\nu_0-\sum_i N_i c_i\right]^2}{2B\sum_i N_i c_i^2 + 1}}.$$

Da $\overline{N}_i = 4\pi R^2 \frac{N}{V} e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}} dR$ und $c_i = (\eta_i - \varepsilon_i)$ ist, und alle Kugelschalen eine kontinuierlich veränderliche Folge bilden, so daß statt der Summe das Integral gesetzt werden kann, erhalten wir für die Summen:

$$\sum_i c_i^2 \overline{N}_i = 4\pi \frac{N}{V} I_1,$$

wo

$$I_1 = \int [\eta(R) - \varepsilon(R)]^2 e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}} R^2 dR$$

ist,

$$\sum_i c_i \overline{N}_i = 4\pi \frac{N}{V} I_2,$$

wo

$$I_2 = \int [\eta(R) - \varepsilon(R)] e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}} R^2 dR$$

ist. Die Integrationen sind über das ganze Gasvolumen zu erstrecken. Als Endformel ergibt sich dann:

$$J_\nu = \frac{J_0}{\sqrt{8 B \pi \frac{N}{V} I_1 + 1}} e^{-\frac{B\left[\nu - \nu_0 - 4\pi \frac{N}{V} I_2\right]^2}{8 B \pi \frac{N}{V} I_1 + 1}}. \qquad (3)$$

Diese Formel gibt die *Intensitätsverteilung innerhalb der Linie* als Funktion des Druckes (N/V). Sie vernachlässigt die Anomalien der Dichteverteilung in der Nähe des absorbierenden Atoms und gibt daher eine völlig symmetrische Linienform. Natürlich muß das Maximum der Funktion wiederum die *Druckverschiebung* ergeben. Hierfür wird:

$$\nu - \nu_0 = 4\pi \frac{N}{V} I_2 = D,$$

was mit Gleichung (1) übereinstimmt. Die *Halbwertsbreite* Δ berechnet sich aus:

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{B\left[\nu - \nu_0 - 4\pi \frac{N}{V} I_2\right]^2}{8 B \pi \frac{N}{V} I_1 + 1}},$$

$$\nu - \nu_0 - 4\pi \frac{N}{V} I_2 = \sqrt{(\ln 2)\left(8\pi \frac{N}{V} I_1 + \frac{1}{B}\right)} = \nu - (\nu_0 + D);$$

$$\Delta = 2[\nu - (\nu_0 + D)] = 2\sqrt{\left(8\pi \frac{N}{V} I_1 + \frac{1}{B}\right) \ln 2}.$$

Nehmen wir die ungestörte Linie als unendlich schmal an, so wird $1/B = 0$ und wir erhalten:

$$\underline{\Delta = 4\sqrt{2\pi \frac{N}{V} I_1 \ln 2.}} \qquad (4)$$

Margenau, der, wie erwähnt, Δ auf andere Weise berechnet hat, erhält:

$$\Delta = 4\sqrt{\pi \frac{N}{V} I_1},$$

so daß sich beide Werte um den Faktor $\sqrt{2 \ln 2} = 1{,}18$ unterscheiden. Wir würden genau die **Margenau**sche Formel erhalten, wenn wir die mittlere Streuung der Werte $\left[(\nu - \nu_0) - 4\pi \frac{N}{V} I_2\right] = s$, also den Ausdruck

$$\overline{s^2} = \frac{\int_0^\infty s^2 J_\nu \, d\nu}{\int_0^\infty J_\nu \, d\nu} = \frac{1}{2} 8\pi \frac{N}{V} I_1$$

berechnet hätten. Dann wird

$$\Delta = 2\bar{s} = 4\sqrt{\pi \frac{N}{V} I_1}.$$

Margenau hat auch für einige Fälle das Integral I_1 ausgewertet und damit Δ berechnet. Er erhält jedoch nur halb so große Werte, wie experimentell[1]) gefunden wurden. Auch der Faktor 1,18 kann dieses Resultat nicht wesentlich verbessern. Der Grund für diese Diskrepanz dürfte darin zu suchen sein, daß noch andere Effekte als die **Londons**chen Polarisationswirkungen mitspielen. Die bei dieser Ableitung gemachten Vereinfachungen dürften den Wert für Δ wohl kaum so stark fälschen. Auffallend ist dagegen, daß die Halbwertsbreite proportional mit der Wurzel aus der relativen Dichte geht, während sie experimentell direkt proportional mit N/V gefunden wurde. Allerdings bleibt diese lineare Abhängigkeit nicht ganz so exakt erhalten, wenn man noch verschiedene notwendige Korrektionen anbringt.

---

[1]) Chr. **Füchtbauer**, G. **Joos** u. O. **Dinkelacker**, l. c.

Füchtbauer, Joos und Dinkelacker fanden auch eine Abnahme der *Gesamtabsorption* oder des Integrals $\int (nk)\, dv$ mit der Druckzunahme des Fremdgases. Dieses Integral läßt sich berechnen:

$$\int (nk)\, dv = \int_{-\infty}^{+\infty} J_v\, dv = J_0 \sqrt{\frac{\pi}{B}}.$$

Wie zu erwarten, ist das Integral konstant und damit die Gesamtabsorption unabhängig vom Druck. Je höher der Druck ist, um so kleiner wird zwar das Intensitätsmaximum, aber um so größer auch die Linienbreite.

c) Berechnung der unsymmetrischen Druckverbreiterung. Die wesentlichste Vereinfachung des vorigen Abschnitts b) war die Beschränkung auf eine große mittlere Atomanzahl in den Kugelschalen um das absorbierende Atom. Diese Bedingung ist gerade *nicht* erfüllt für die die Unsymmetrie wesentlich bedingenden nahen und kleinen Kugelschalen des Gasvolumens. Für sie können die Häufigkeiten der Dichteschwankungen nicht dargestellt werden durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion der Form Ae^{-Bs^2}, wo A und B Konstanten sind und s die Schwankung bedeutet. Es gilt vielmehr für ein Volumen mit einer sehr kleinen mittleren Anzahl von Partikeln als Wahrscheinlichkeit W dafür, daß sich in dem Volumen N Partikeln befinden, die Funktion:

$$W = \frac{\overline{N}^N e^{-N}}{N!}.$$

Diese Funktion ist unsymmetrisch zu ihrem Maximum, welches wieder liegt bei $N = \overline{N}$. Sie wird für $N = 0$ Null und reicht auf der anderen Seite bis zu beliebig großen N. Für große Werte von $\overline{N}$ geht sie über in die Form $A\, e^{-B(N-\overline{N})^2}$.

Zur Berechnung der Intensitätsverteilung innerhalb der Linie ist es zweckmäßig, das ganze Gasvolumen durch eine Kugel um das absorbierende Atom in zwei Teile so zu trennen, daß außerhalb der Kugel die Unsymmetrie der Dichteschwankungen in den Kugelschalen wie in Abschnitt b) zu vernachlässigen ist, während sie innerhalb der Kugel merklich wird. Für das äußere Volumen erhalten wir dann nach Abschnitt b) eine symmetrische Verbreiterung und eine Linienform vom Typus der Gleichung (3):

$$J_{\nu_A} = Ae^{-B(\nu-\nu_0-C)^2}. \tag{5}$$

Das Innere der Kugel teilen wir wieder in unendlich dünne Kugelschalen mit den Radien $R_1, R_2, R_3 \ldots$ und der mittleren Atomanzahl $\overline{N}_1, \overline{N}_2, \overline{N}_3 \ldots$ Im übrigen gehen wir vor wie im vorangehenden Abschnitt. Sind die

Kugelschalen erfüllt mit je N_1, N_2, N_3 . . . Atomen, so ist die Wahrscheinlichkeit dieser Dichtekonstellation gleich

$$e^{-\sum_k \bar{N}_k} \cdot \prod_k \frac{\bar{N}_k^{N_k}}{N_k!}.$$

Und die absorbierte Linie ist:

$$A e^{-B(\nu-\nu_0-C-\sum_k N_k c_k)^2} e^{-\sum_k \bar{N}_k} \cdot \prod_k \frac{\bar{N}_k^{N_k}}{N_k!}.$$

Hieraus wird durch Variation in der ersten Kugelschale über alle möglichen Werte von N_1 und durch Summation aller:

$$\sum_{N_1=0}^{\infty} A e^{-B(\nu-\nu_0-C-\sum_k N_k c_k)^2} e^{-\sum_k \bar{N}_k} \cdot \prod_k \frac{\bar{N}_k^{N_k}}{N_k!}.$$

Durch Fortsetzung dieser Summierung über alle anderen Kugelschalen ergibt sich dann für die *gesamte Intensitätsverteilung in der Linie*:

$$J_\nu = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \sum_{N_3=0}^{\infty} \ldots A e^{-B(\nu-\nu_0-C-\sum_k N_k c_k)^2} e^{-\sum_k \bar{N}_k} \cdot \prod_k \frac{\bar{N}_k^{N_k}}{N_k!}. \quad (6)$$

Hierin bedeutet $\sum_k$ bzw. $\prod_k$ die Summation bzw. das Produkt über alle Kugelschalen innerhalb der angenommenen Kugel um das absorbierende Atom. A, B und C beziehen sich auf das Äußere dieser Kugel und sind zu berechnen nach Gleichung (3). Die Summationen der Gleichung (6) lassen sich leider nicht ohne weiteres ausführen. Man kann höchstens durch graphische Veranschaulichung der Ableitung von Gleichung (6) eine Unsymmetrie der Druckverbreiterung verständlich machen.

Als Gesamtwirkung außerhalb der angenommenen Kugel erhalten wir die symmetrisch verbreiterte Linie $A e^{-B(\nu-\nu_0-C)^2}$. Ist die Kugelschale mit dem Radius R_1 mit der häufigsten Atomzahl, nämlich mit $\bar{N}_1$ Atomen erfüllt, so bewirken diese eine Verschiebung der Gesamtkurve um einen Betrag $\bar{N}_1 c_1$, so daß ihr Intensitätsmaximum jetzt nicht mehr bei $\nu_0 + C$, sondern bei $\nu_0 + C + \bar{N}_1 c_1$ liegt (Fig. 3). Eine andere Atomzahl N_1 bewirkt eine andere Verschiebung. Jede verschobene Kurve ist noch in ihren Ordinaten um den Wahrscheinlichkeitsfaktor zu verkleinern. Einige der Kurven sind in Fig. 3 eingetragen. Alle diese sind zu addieren. Wären jetzt die Dichteschwankungen symmetrisch zur häufigsten Dichte $\bar{N}_1$, so würde auch die Addition aller Kurven völlig symmetrisch zur größten Kurve, also zu $\nu_0 + C + \bar{N}_1 c_1$, verlaufen und wieder eine symmetrische Kurve vom Typus $e^{-C(\nu-F)^2}$ ergeben. Sie wird dagegen unsymmetrisch

werden, wenn die Dichteschwankungen unsymmetrisch sind. Das gleiche Verfahren wendet man nun auf die anderen Kugelschalen an und erhält so durch weitere Addition eine Verstärkung der Unsymmetrie. Die Unsymmetrie wird sich natürlich nicht nur auf der einen Seite der Intensitätskurve bemerkbar machen, vielmehr wird die symmetrische Kurve in allen Teilen durch die Unsymmetrie der Dichteschwankungen beeinflußt werden.

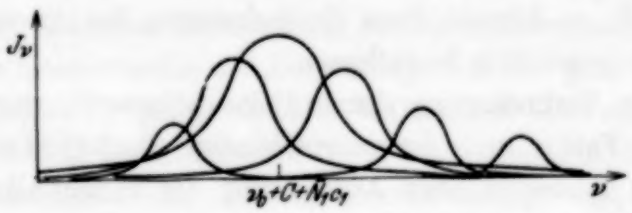


Fig. 3.

Über die Größe der unsymmetrischen Verbreiterung läßt sich natürlich ohne eine Berechnung der Gleichung (6) keine Angabe machen. Die Linie wird offenbar nach der Seite stärker verbreitert erscheinen, nach der sie durch Druckverschiebung verschoben ist.

III. Unsymmetrie durch Starkeffekt und andere Einflüsse.

Die Regel, daß Unsymmetrie und Linienverschiebung im Spektrum nach derselben Seite liegen, wird durch fast alle experimentellen Erfahrungen bestätigt. Es sind jedoch Fälle beobachtet[1]), in denen Unsymmetrie und Linienverschiebung nach verschiedenen Seiten des Linienmaximums beobachtet wurden. Es dürfte daher die Verbreiterung und namentlich die unsymmetrische noch von anderen Einflüssen herrühren. Einige Möglichkeiten seien hier erwähnt.

Wesentlich für die Ableitung der Resultate dieser Arbeit war die *Additivität der Polarisationswirkungen*, daß nämlich die polarisierende Wirkung mehrerer Atome einfach gleich der Summe der Einzelwirkungen ist. Sollten nun aber neue Wechselwirkungskräfte hinzutreten, für die diese Additivität nicht gilt, so können auf diese Kräfte die abgeleiteten Formeln nicht angewandt werden, und es wäre auch eine ganz andere Auswirkung auf die Linienform, etwa eine unsymmetrische Verbreiterung denkbar. Diese Möglichkeit wird allerdings gewöhnlich erst bei hohen Drucken zu berücksichtigen sein.

[1]) Unveröffentlichte Messungen des Rostocker Instituts.

Es soll an dieser Stelle auch das Auftreten *gequantelter Zustände* erwähnt werden. Sollte nämlich eine der Potentialkurven ein tiefes Minimum, welches zur Bildung normaler Moleküle führt, besitzen, vielleicht in der Weise, daß vor dem Minimum noch ein Maximum vorhanden ist, so daß zur Molekülbildung erst ein Potentialberg überwunden werden muß, oder ist bei Vorhandensein eines flachen Minimums das Entstehen gequantelter Schwingungen, d. h. Bildung sogenannter Quasimoleküle[1]) in merklicher Anzahl möglich, so können diese Erscheinungen das Aussehen der Linie natürlich ganz wesentlich beeinflussen.

Neben der Verbreiterung durch Polarisationswirkungen dürfte aber als wichtigster Faktor noch der *intermolekulare Starkeffekt* zu nennen sein. Er findet sich wieder in einer Aufspaltung der Potentialkurven bei Annäherung der Moleküle. Betrachten wir zunächst den vereinfachten Fall, daß nur ein absorbierendes, etwa ein Alkaliatom, und ein störendes Atom — letzteres kann natürlich auch ein Molekül sein, z. B. N_2 — vorhanden seien. Die störende Partikel sei im Grundzustand, und zwar in einem ^1S- oder bei einem Molekül in einem $^1\Sigma$-Zustand, wie z. B. N_2. Bei Annäherung beider wird sich durch elektrische Wechselwirkung die Resultierende j aus Spin s und Bahndrehimpuls l im absorbierenden Atom zur Verbindungslinie beider Partikeln richtungsgequantelt einstellen, mit den Komponenten $m = j, j-1, \ldots -j$. Dabei werden Terme mit gleichem Absolutwert von j dieselbe Energie besitzen. Der Spin, der durch magnetische Wechselwirkung an l gekoppelt ist, und elektrisch nur wenig beeinflußt wird, wird erst dann von l entkoppelt werden und sich gesondert zur Verbindungslinie einstellen, wenn die intermolekularen Felder durch Annäherung so stark geworden sind, daß die Starkeffektverschiebung vergleichbar geworden ist mit der Multiplettaufspaltung. Dann stellt sich l und s unabhängig voneinander zur Verbindungslinie ein, wie es z. B. bei Helium schon bei schwachen Feldern zu erwarten wäre.

Diesem Entstehen neuer Terme durch Richtungsquantelung entspricht eine ebenso mannigfaltige Aufspaltung der Potentialkurve bei Annäherung der Partikeln. Die Aufspaltung wird merklich sein, wenn der Starkeffekt der betreffenden Linie groß ist. Sie ist auch bereits zur Erklärung der Linienform herangezogen worden, z. B. von W. Weizel (l. c.) und H. Kuhn und O. Oldenberg[1]). Aber es ist dabei noch folgendes zu berücksichtigen. Jedem Term entspricht eine eigene Potentialkurve. Wir würden jedoch

---

[1]) H. Kuhn u. O. Oldenberg, J. Franck, l. c.; H. Kuhn, ZS. f. Phys. **76**, 782, 1932.

keineswegs die wirkliche Intensitätsverteilung in der Absorptionslinie erhalten, wenn wir für jede der neuen Kurven nach Gleichung (3) die Intensitätsverteilung berechnen und alle addieren würden. Denn da wir nicht nur zwei, sondern viele Partikeln, und infolgedessen keine ausgezeichnete Verbindungslinie, also auch keine direkte Einstellungsmöglichkeit von j haben, wird der Vorgang viel komplizierter sein. Alle Fälle werden zwischen zwei Extremen liegen. Das eine Extremum ist die völlig kugelsymmetrische Anordnung der störenden Moleküle um das absorbierende Atom, das andere eine so starke Unsymmetrie der Anordnung, daß eine ganz bestimmte Einstellungsmöglichkeit gegeben ist. Die Wirklichkeit wird meistens zwischen diesen beiden liegen. Es wird also im P—R-Diagramm (Fig. 1) ein bestimmter Bereich kontinuierlich mit Potentialkurven erfüllt sein, zu denen und von denen Quantensprünge möglich sind. Dabei werden einige Potentialkurven mehr, die anderen weniger bevorzugt werden. Man sieht leicht, daß die unter diesen Umständen hervorgerufene Verbreiterung der Spektrallinie keineswegs symmetrisch zu sein braucht, sondern starke Unsymmetrien ergeben kann, namentlich, wenn der Starkeffekt der Linie unsymmetrisch ist. Voraussetzung ist nur, daß die Starkeffektaufspaltung neben den übrigen verbreiternden Wirkungen zur Geltung kommt. Da aber der Starkeffekt gerade mit höherer Anregung sehr stark zunimmt, ist dies für höhere Serienglieder sehr wohl zu erwarten. Man würde dies z. B. feststellen können bei den höheren Seriendubletts der Alkalien, weil bei ihnen die eine Dublettkomponente mit $^2P_{3_2}$ in zwei Terme aufspaltet mit $m = \pm {}^3/_2$ und $m = \pm {}^1/_2$, während die andere Komponente $^2P_{1_2}$ einfach bleibt mit $m = \pm {}^1/_2$, also diesen Effekt nicht zeigen darf. Leider konnte bisher aus experimentellen Schwierigkeiten bei höheren Seriengliedern immer nur eine Komponente auf Druckverbreiterung untersucht werden. Die Sachlage wird noch komplizierter, wenn das störende Atom oder Molekül als Grundterm nicht einen ^1S- oder $^1\Sigma$-Term, sondern ebenfalls einen resultierenden Drehimpuls ungleich Null besitzt.

Alle bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Absorptionslinien. Sie lassen sich aber, wie auch Margenau angibt, ohne Schwierigkeit auf *Emissionslinien* erweitern, wenn folgendes beachtet wird. Die Anregung zur Emission darf keine Störung der gemachten Voraussetzungen mit sich bringen. Deshalb dürften Entladungen ausgeschlossen sein, dagegen vielleicht Anregung durch Einstrahlung am günstigsten. Es sind dann zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Ist die Verweilzeit im angeregten Zustand so groß, daß die neuen Potentialkräfte erst wieder ins Gleichgewicht kommen können, so gilt einfach alles, was sich auf die Potentialkurve

des Grundzustandes bezog, für diejenige des oberen Zustandes und umgekehrt. Es ist also für $e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}}$ zu setzen $e^{-\frac{\eta(R)}{kT}}$. In diesem Fall können Emissions- und Absorptionslinie bei derselben Temperatur und demselben Druck verschieden sein. Ist jedoch die Verweilzeit so kurz, daß sich Gleichgewicht nicht mehr einstellen kann, so sind Absorptions- und Emissionslinie unter denselben Bedingungen identisch.

Eine Diskussion des experimentellen Materials unter allen Gesichtspunkten dieser Arbeit soll in einer weiteren Veröffentlichung folgen.

Herrn Prof. Chr. Füchtbauer sage ich besten Dank für sein ständiges Interesse und die Mitteilung wichtiger experimenteller Ergebnisse. Ebenso fühle ich mich Herrn Prof. P. Jordan, sowie Herrn Prof. W. Weizel (Karlsruhe) für ihr freundliches Entgegenkommen in vielen Fragen zu großem Dank verpflichtet.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Eine Apparatur zur schnellen Ausmessung von Mikrophotogrammen[1].

Von **J. Wouda** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der man die Schwärzung eines Punktes einer Spektrallinie auf elektrischem Wege in die Drehung eines Spiegels umsetzt. Hierdurch kann die Schwärzung prozentual ausgedrückt werden. Durch die Drehung des Spiegels wird eine Lichtlinie über die Schwärzungs-Intensitäts-Kurve verschoben, wobei der Schnittpunkt die Intensität angibt.

Die photographische Intensitätsmessung von Spektrallinien hat den Nachteil der Umständlichkeit. Die Messung der Maximalintensität einer Linie ist verhältnismäßig einfach, aber wenn es sich darum handelt, die Gesamtintensität aus der Oberfläche zu bestimmen, oder benachbarte, nicht völlig getrennte Linien aufzulösen und zu analysieren, wie es z. B. sehr oft bei Zeemaneffekten und Bandenspektren notwendig wird, ist die Methode umständlich; denn in solchen Fällen handelt es sich darum, die Schwärzung in vielen Punkten der Linien zu bestimmen, und diese mit Hilfe der Schwärzungskurve in Intensitäten umzusetzen. Die unten beschriebene Apparatur hat den Zweck, diese Arbeit einfacher und schneller zu gestalten, ohne daß die Genauigkeit darunter leidet.

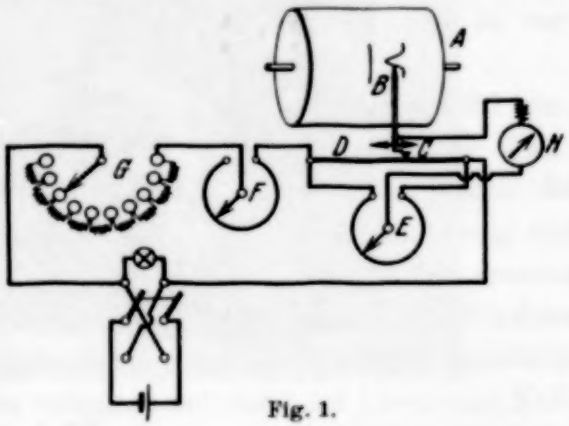


Fig. 1.

Die Apparatur besteht aus zwei gesonderten Teilen. Mit dem ersten Teil wird in den verschiedenen Punkten der Spektrallinie die Schwärzung bestimmt. Mit dem zweiten wird diese Schwärzung in Intensität umgesetzt. Das Prinzip des Apparates zur Messung der Schwärzung wird in Fig. 1 dargestellt.

---

[1]) Die Apparatur soll von der Firma Kipp & Zonen, Delft-Holland angefertigt werden.

Auf die Trommel A wird das Photogramm gespannt. Der Zeiger B, eine Nadel, die mit einer Lupe beobachtet wird, befindet sich auf einem Schlitten, der mittels einer Zahnstange mit Zahnrad hin und her bewegt werden kann. An diesem Schlitten ist zugleich eine Kontaktfeder C befestigt, die auf dem Schleifdraht D gleitet. Ferner gehören zu dem Apparat die beiden Schleifdrähte E und F und der Kurbelwiderstand G. Die Schleifdrähte E und F sind auf Rollen gewickelt und bestehen aus mehreren Manganindrahtwindungen, so daß zum Einschalten des ganzen Widerstandes

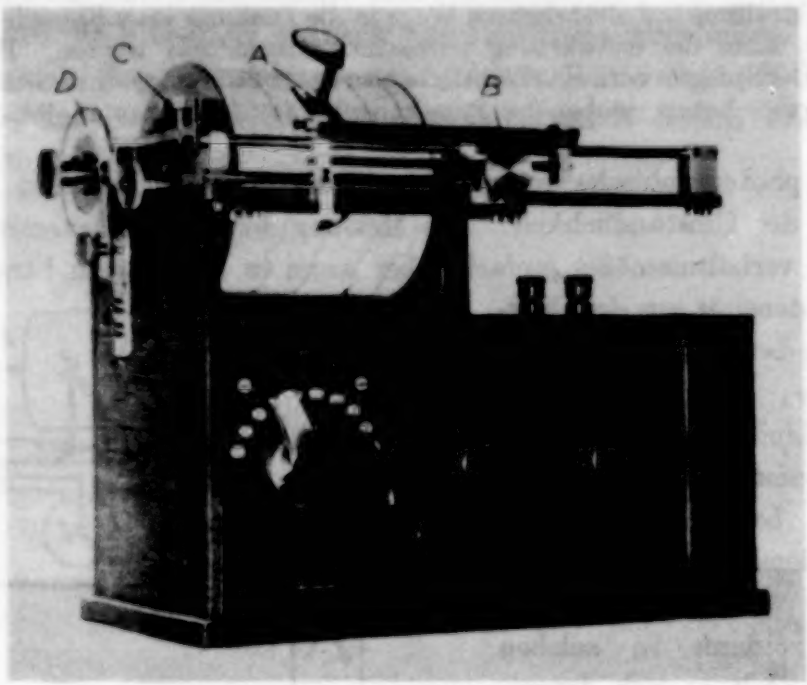


Fig. 2.

mehrere Umdrehungen des Knopfes erforderlich sind. Hierdurch wird eine genaue Einstellung gewährleistet. Die Schaltung, eine Wheatstonesche Brücke mit Vorwiderstand, ersieht man leicht aus der Figur. Als Stromquelle dient ein Akkumulator von 2 Volt. Die maximale Stromstärke beträgt ungefähr 700 mA, die Konstanz ist also gewährleistet. Wenn man Schwärzungen bestimmen will, wird bei H ein Millivoltmeter (ungefähr 30 mV oder weniger, minimal 10 Ω, Skalenteilung von 0 bis 100) angeschlossen. Wenn man Intensitäten ablesen will, wird das Millivoltmeter, das in den zweiten, weiter unten näher beschriebenen Apparat eingebaut ist, angeschlossen.

Der Aufbau des ersten Apparats ist in Fig. 2 zu sehen. Der Zeiger *A* mit Lupe ist drehbar angeordnet, so daß er durch sein eigenes Gewicht gut auf dem Photogramm aufliegt. Mit dem Knopf *B* wird der Schlitten hin und her bewegt. Durch Drücken auf den Knopf *C* wird das Zahnrad *D* mittels einer Sperrklinke um ein bis vier Zähne weitergedreht. Diese Bewegung wird verzögert auf die Trommel, auf welcher das Photogramm aufgespannt ist, übertragen, wodurch die Trommel jedesmal um 0,2 bis 0,8 mm weiterrückt. Die Sperrklinke kann durch eine einfache Handbewegung außer Betrieb gesetzt werden. Die Messung geht nun wie folgt vor sich. Zuerst wird der Zeiger auf den maximalen Ausschlag des Photogramms (die unbelichtete Platte) eingestellt. Mit Hilfe des Schleifdrahtes *E* (Fig. 1) wird das Millivoltmeter auf Null eingestellt. Dann wird der Zeiger auf die Nullinie (durchgelassene Intensität = 0) gerichtet und die Stromstärke mit Hilfe der Widerstände *F* und *G* reguliert, bis das Millivoltmeter 100 anzeigt. Wenn man nun den Zeiger auf einen Punkt der Spektrallinie einstellt, so liest man am Millivoltmeter sofort die Schwärzung ab, ausgedrückt in Prozenten des maximalen Ausschlags. Mit Hilfe des Sperrrades und der Sperrklinke kann man dann die Schwärzung der Linie in verschiedenen Punkten in regelmäßigen Abständen ausmessen.

Ein Abstand von 2 cm kann mit diesem Apparat leicht auf 0,1 mm, also 0,5% ausgemessen werden. Wenn der Abstand unbelichtete Platte —Nullinie z. B. 5 cm ist, ist die Ablesungsgenauigkeit nur durch die Skalenfehler des Millivoltmeters beschränkt. Da die Plattenkörnung viel größere Schwankungen hervorruft, ist also die Genauigkeit für unseren Zweck mehr als ausreichend. Die Dickenunterschiede des Schleifdrahtes sind so klein, daß sie keine Rolle spielen. Bei der maximalen Stromstärke (700 mA) ist ein Abstand von 1 cm zwischen unbelichteter Platte und Nullinie noch ausmeßbar.

Hat man auf diese Weise die Schwärzung gemessen, so muß man zur Bestimmung der Intensität in der Schwärzungs-Intensitäts-Kurve den Schnittpunkt dieser Schwärzungskoordinate mit der Kurve aufsuchen. Wenn man nun eine Lichtlinie, die senkrecht zur Schwärzungskoordinate steht, sich so über die Kurve hin bewegen läßt, daß diese jedesmal die Schwärzung anzeigt, so erübrigt sich das Aufsuchen der Koordinate, denn man liest dann sofort im Schnittpunkt der Lichtlinie mit der Kurve die Intensität ab.

Das Prinzip des Apparates zur Ablesung der Schwärzungskurve, das ich zusammen mit Herrn J. M. W. Milatz ausprobiert habe, wird durch Fig. 3 verdeutlicht. Die Lampe *A* besteht aus einem durch eine Feder

gespanntem geraden Draht. *C* ist ein Spiegel, der auf einem spitzengelagerten kleinen Millivoltmeter befestigt ist, das speziell mit kräftigen Spiralfedern ausgerüstet ist, um die Reibungsfehler möglichst gering zu machen. Um genügende Dämpfung zu erreichen, ist ein starker Magnet aus Kobaltstahl benutzt. Mit der Linse *B* wird mittels des schräg aufgestellten Spiegels *D* ein Bild des Glühfadens auf das horizontal liegende Papier *E* geworfen, auf dem die Schwärzungskurve gezeichnet ist. Die Schwärzung wird linear aufgetragen. Das Millivoltmeter wird an der Stelle *H* der Fig. 1 eingeschaltet. Die Einstellung auf 0 und 100 geschieht in derselben Weise wie früher beschrieben ist.

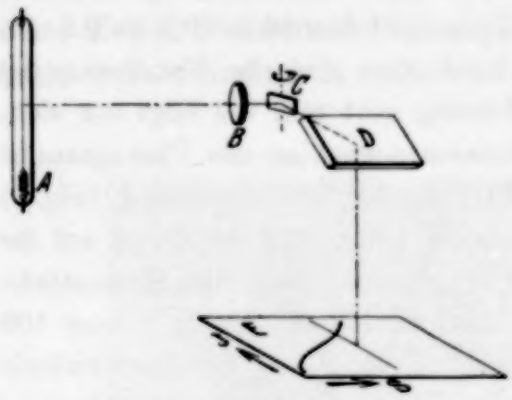


Fig. 3.

Wenn der Zeiger auf einen Punkt der Linie eingestellt wird, liest man im Schnittpunkt der Schwärzungskurve mit der Lichtlinie die Intensität ab. Diese Intensität für die verschiedenen Punkte der Spektrallinie zeichnet man in regelmäßigen Abständen auf Millimeterpapier. Auf solche Weise kann man das Profil einer Spektrallinie in wenigen Minuten, in 20 bis 30 Punkten ausmessen und zeichnen. Wenn man das Intensitätsverhältnis zweier frei liegender Linien aus dem Verhältnis der Gesamtintensität

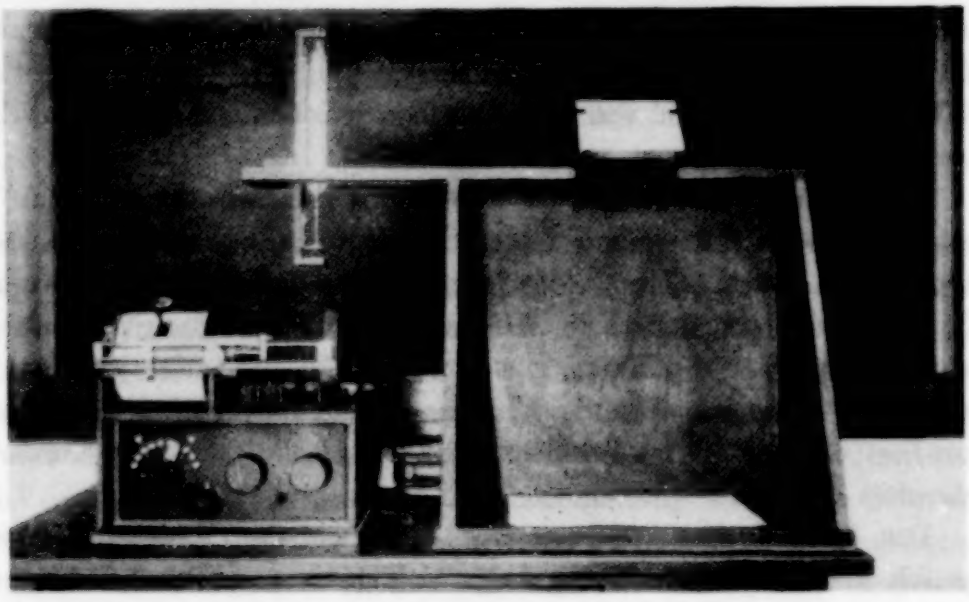


Fig. 4.

bestimmen will, braucht man die Linien nicht zu zeichnen und sodann zu integrieren, sondern man kann die verschiedenen in regelmäßigen Abständen bestimmten Intensitäten addieren, und erhält also sofort die Gesamtintensität. Das Intensitätsverhältnis zweier Linien kann man auf dies-Weise in ungefähr 10 Minuten bestimmen, wenn man eine einfache Addiermaschine benutzt.

Fig. 4 gibt eine Gesamtansicht der ganzen Apparatur. Die Schutzkappe der Lampe ist abgenommen.

Die Benutzung dieses Apparates ist nicht auf die Ausmessung von Spektrallinien beschränkt; man kann damit willkürliche Registrogramme ausmessen und mit Hilfe des zweiten Apparates eine Koordinate auf eine andere Skale transformieren, z. B. eine quadratische Skale in eine lineare umsetzen, wie es z. B. der Übersichtlichkeit halber oft bei Registrogrammen von elektrischen Meßinstrumenten gewünscht wird.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Ornstein für sein Interesse während der Konstruktion dieser Apparatur zu danken, sowie für die mir gebotene Gelegenheit, den Apparat in der Werkstatt des Physikalischen Instituts anfertigen zu lassen.

Die Brownsche Grenze für Beobachtungsreihen.

Von **F. Zernike** in Groningen (Holland).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Oktober 1932.)

In der vorliegenden Arbeit werden Methoden angegeben, um durch Kombination von Beobachtungen die durch die Brownsche Bewegung bedingte Ungenauigkeit eines Meßinstruments zu verringern. Im Gegensatz zu früheren Autoren wird die Korrelation zwischen den verschiedenen Ablesungen einer Meßreihe in die Rechnung aufgenommen. Es wird eine Ergiebigkeit definiert, welche die mit einer Beobachtungsreihe bei festgesetzter Meßzeit erreichte Genauigkeit angibt. Diese wird bestimmt für periodische und aperiodische Galvanometer im Falle der Integration über die Schwankungskurve und bei vielen oder wenigen Einzelablesungen. Auch der Fall von kombinierten Ausschlags- und Nullpunktsablesungen wird behandelt. Es zeigt sich, daß die Integrationsmethode den denkbar günstigsten Fall darstellt. Auch das Fluxmeter erreicht dieselbe Genauigkeit. Für die anderen Methoden wird ihre Ergiebigkeit relativ zur Integrationsmethode bestimmt.

§ 1. Einleitung. Die der Meßgenauigkeit eines empfindlichen Galvanometers durch die Brownsche Bewegung gesetzte Schranke ist auch neuerdings Gegenstand theoretischer Überlegungen gewesen. Ising[1]) und auch Czerny[2]) (der die Energieausnutzung des Galvanometers betrachtet) erhalten das Resultat, daß ein Galvanometer mit sehr schwacher Dämpfung oder eines mit sehr starker Dämpfung die ungünstigsten Fälle bilden. Gans[3]) macht den Vorschlag, die Genauigkeit eines Galvanometers zu erhöhen, indem man das Integral über die während längerer Zeit beobachtete Schwankungskurve auswertet. Welche Genauigkeit man in dieser Weise erhält, gibt er aber nicht an. In ganz anderer Weise versucht Hardy[4]) die Genauigkeit dadurch zu steigern, daß er ein schwach gedämpftes Galvanometer durch periodisches Ein- und Ausschalten aufschaukelt. Alle diese Autoren bemerken, daß eine Korrelation zwischen den Werten der Brownschen Schwankung zu verschiedenen Zeiten besteht, wenn diese Zeiten nicht zu weit auseinanderliegen, ohne aber diese Korrelation berechnen zu können. So sagt Czerny, man hat „es mit einem Fall von Wahrscheinlichkeitsnachwirkung zu tun, dessen genaue Durchrechnung schwierig ist, und sich nicht in allgemeiner Form angeben läßt, da der Dämpfungszustand eine entscheidende Rolle spielt".

---

[1]) G. Ising, Ann. d. Phys. **8**, 905, 911, 1931.
[2]) M. Czerny, ebenda **12**, 903, 1932.
[3]) R. Gans, Schriften d. Königsberger Gel. Ges. **7**, 177, 1930.
[4]) J. D. Hardy, Rev. Scient. Instr. **1**, 429, 1930.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die allgemeine Form dieser Nachwirkung mittels einer im Prinzip auf Ornstein zurückgehenden Methode[1]) berechnet. Erst die Kenntnis dieser Korrelation ermöglicht es, die Genauigkeit von verschiedenen Kombinationen vieler Ablesungen anzugeben, oder auch bei jeder Dämpfung eine geeignete Wahl von wenigen Ablesungen zu treffen. Für die Integrationsmethode wird unabhängig von der Dämpfung die höchste Genauigkeit gefunden, wie sie auch bei direkter Messung des Stromintegrals mittels eines Elektrometers erreicht wird. Fast dieselbe Genauigkeit kann man aus einer Reihe von zeitlich äquidistanten Ablesungen erhalten. Weiter kann die Korrelation günstig wirken, wenn eine Nullpunktsablesung der Ausschlagsablesung vorangeht. Man kann es dann so einrichten, daß die Brownsche Schwankung für beide Ablesungen fast den gleichen Wert hat. Die Rechnung ergibt, daß bei schwacher Dämpfung auch in dieser Weise, ebenso wie beim Aufschaukeln nach Hardy, die Genauigkeit nicht weit unter der größtmöglichen bleibt. Beim sehr stark gedämpften, kriechenden Galvanometer ist die Korrelation so stark, daß die höchste Genauigkeit wieder erreicht wird.

§ 2. Korrelation der Ausschläge. Wir betrachten zunächst ein willkürliches schwingendes System gegebener Dämpfung, ohne näher auf den Mechanismus, durch welchen es als Meßinstrument benutzt wird, einzugehen. Durch die Brownsche Bewegung schwingt das System fortwährend um seine Gleichgewichtslage. Die abzulesende Ausschreitung x hängt dadurch vom Zufall ab. Es sei der mittlere Fehler in der Summe zweier Ablesungen x_1 und x_2 gefragt, welche zur Zeit Null bzw. t gemacht werden. Dafür erhält man

$$\overline{(x_1 + x_2)^2} = \overline{x_1^2} + \overline{x_2^2} + 2\,\overline{x_1 x_2} = 2\,\overline{x^2}\,(1 + r)$$

unter Einführung des Korrelationskoeffizienten r, definiert durch

$$r = \frac{\overline{x_1 x_2}}{\overline{x^2}}.$$

Es wird r eine Funktion des Zeitintervalls zwischen den beiden Beobachtungen sein. Zur Berechnung dieser Funktion verfahren wir in folgender Weise: die Differentialgleichung des schwingenden Systems lautet

$$K\ddot{x} + p\dot{x} + Dx = F(t), \qquad (1)$$

wo K das Trägheitsmoment, p die Dämpfungskonstante, D die Direktionskraft und $F(t)$ die vom Zufall abhängige Kraft der Brownschen Bewegung ist, welche für die Integration der Differentialgleichung als eine gegebene

[1]) L. S. Ornstein, Proc. Amsterdam **21**, 96, 1917.

Funktion der Zeit aufzufassen ist. Unter Einführung der ungedämpften Frequenz $\omega = \sqrt{D/K}$ und der Verhältniszahl $n = p/p_0$, wo $p_0 = 2\sqrt{KD}$ die Dämpfung für den Grenzzustand ist, wird aus (1)

$$\ddot{x} + 2n\omega\dot{x} + \omega^2 x = \frac{1}{K} F(t). \tag{2}$$

Durch die Methode der Variation der Konstanten findet man bei gegebenen Anfangswerten x_0 und $\dot{x}_0$ die Lösung

$$x(t) = \frac{x_0}{\lambda_2 - \lambda_1}(\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t}) + \frac{\dot{x}_0}{\lambda_2 - \lambda_1}(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$
$$+ \frac{1}{K(\lambda_2 - \lambda_1)} \int_0^t (e^{-\lambda_1 (t-s)} - e^{-\lambda_2 (t-s)}) F(s)\, ds \tag{3}$$

oder wenn das System schon längere Zeit sich selbst überlassen war:

$$x(t) = \frac{1}{K(\lambda_2 - \lambda_1)} \int_{-\infty}^t (e^{-\lambda_1 (t-s)} - e^{-\lambda_2 (t-s)}) F(s)\, ds, \tag{4}$$

wo λ_1 und λ_2 die Wurzeln der Gleichung

$$\lambda^2 - 2n\omega\lambda + \omega^2 = 0$$

sind. Um den Mittelwert von (3) *bei festgehaltenem* x_0 zu finden, braucht man die statistischen Eigenschaften der übrigens unbekannten Kraft $F(t)$.

Es ist $\overline{\dot{x}_0}^{x_0} = 0$ und $\overline{F(t)}^{x_0} = 0$, und dadurch

$$\overline{x_t}^{x_0} = x_0 (\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t})/(\lambda_2 - \lambda_1), \tag{5}$$

d. h. der Einfluß der Brownschen Bewegung ist in diesem Mittelwert verschwunden, der Mittelwert klingt genau so mit der Zeit ab wie ein großer Ausschlag bei makroskopischer Beobachtung. Dieselbe Zeitabhängigkeit zeigt nun auch der Korrelationskoeffizient r, denn durch Multiplikation von (5) mit x_0 und Bildung des allgemeinen Mittels wird

$$\overline{x_0 x_t} = \overline{x_0^2}(\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t})/(\lambda_2 - \lambda_1),$$

also

$$r(t) = (\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t})/(\lambda_2 - \lambda_1). \tag{6}$$

Eine zweite Methode zur Bestimmung des Korrelationskoeffizienten ergibt sich in folgender Weise. Das Bestehen einer Korrelation geht auch aus (4) hervor, weil danach die x_0 bestimmenden F-Werte von $t = -\infty$ bis $t = 0$ auch x_t mitbestimmen. Man hat daher

$$\overline{x_0 x_t} = \frac{1}{K^2(\lambda_2 - \lambda_1)^2} \int_{-\infty}^0 \int (e^{-\lambda_1 (t-s)} - e^{-\lambda_2 (t-s)}) \cdot (e^{\lambda_1 s'} - e^{\lambda_2 s'}) \cdot \overline{F(s) \cdot F(s')}\, ds\, ds'.$$

Nun ist $\overline{F(s) \cdot F(s')}$ nur dann von Null verschieden, wenn die Zeiten s und s' sehr wenig verschieden sind, so daß man in den Exponentialfunktionen $s = s'$ schreiben kann, während andererseits der Mittelwert nur von $\delta = s - s'$ als Variable abhängt. Dadurch erhält man

$$\overline{x_0 x_t} = \frac{1}{K^2 (\lambda_2 - \lambda_1)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{F(s) F(s+\delta)}\, d\delta \cdot \int_{-\infty}^{0} (e^{-\lambda_1 (t-s)} - e^{-\lambda_2 (t-s)})\, (e^{\lambda_1 s} - e^{\lambda_2 s})\, ds.$$

Wir dividieren diesen Ausdruck durch den entsprechenden für $t = 0$. Nach Ausrechnung der Integrale über die Exponentialfunktionen findet man wieder (6).

Es ergibt sich also, daß $r(t)$, vom Wert 1 für $t = 0$ anfangend, genau so abklingt wie ein Ausschlag des Instrumentes ohne Brownsche Bewegung. Aus der ersten Berechnung von r geht hervor, daß man den Korrelationskoeffizienten hier auch definieren könnte als

$$r(t) = \frac{\overline{x_t}^{x_0}}{x_0}.$$

Für negative t wäre die Berechnung dieses Ausdruckes weniger einfach, da aber r nach der anderen Definition symmetrisch in den beiden Ausschlägen ist, so folgt $\overline{x_{-t}}^{x_0} = \overline{x_t}^{x_0}$.

Der Verlauf dieser Größe gemäß (6) ist für schwache Dämpfung in Fig. 1 wiedergegeben.

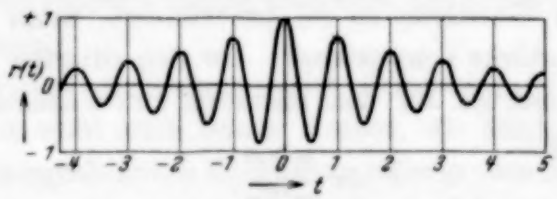


Fig. 1. Korrelation einer Beobachtung mit einer vorhergehenden oder folgenden, bei schwacher Dämpfung.

§ 3. Genauigkeit des Zeitintegrals. Um die Gleichgewichtslage möglichst genau aus den Beobachtungen zu bestimmen, werde nach dem Vorschlag von Gans das Zeitintegral von x während einer Zeitdauer S ausgewertet. Die Genauigkeit von $1/S \cdot \int_0^S x\,dt$ ist zu berechnen, d. h. wir fragen nach der mittleren Abweichung $\varepsilon_{\text{Int.}}$ vom theoretischen Wert Null. Man hat

$$\varepsilon^2_{\text{Int.}} = \overline{\left[\frac{1}{S}\int_0^S x\,dt\right]^2} = \frac{1}{S^2}\int_0^S\int \overline{x(s)\,x(s')}\,ds\,ds' = \frac{2\overline{x^2}}{S}\int_0^\infty r(s-s')\,d(s-s'); \quad (7)$$

letzteres unter der Voraussetzung, daß die Zeit S groß gegen die Abklingzeit von $r(t)$ ist. Setzt man in (7) den Wert (6) ein, so erhält man nach leichter Rechnung

$$\varepsilon^2_{\text{Int.}} = \frac{2\overline{x^2}}{S(\lambda_2 - \lambda_1)}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) = \frac{4n}{S\omega}\overline{x^2} = \frac{2nT}{\pi S}\overline{x^2}, \tag{8}$$

wo T die ungedämpfte Periode ist.

Wir haben damit gefunden, wievielmal das Integral genauer ist als die einzelne Ablesung, da $\overline{x^2}$ das mittlere Fehlerquadrat einer solchen ist. Hier wie im folgenden ist $\overline{x^2}/\varepsilon^2$ proportional der Zeitdauer S. Es sei deshalb die Größe

$$E = \overline{x^2}/S\varepsilon^2$$

allgemein als *Ergiebigkeit* der speziellen Beobachtungsmethode bezeichnet. Man müßte pro Sekunde E unabhängige Einzelbeobachtungen machen können, um dieselbe Genauigkeit zu erreichen. Es ist

$$E_{\text{Int.}} = \frac{\pi}{2nT}.$$

Wenn also die Empfindlichkeit des Meßinstruments nicht von der Dämpfung n abhängt, wie etwa bei der Waage, so kann man die Brownsche Fehlergrenze prinzipiell durch Verringerung von n beliebig herabsetzen: eine natürliche Empfindlichkeitsgrenze besteht dann nicht.

Das betrachtete Meßinstrument sei jetzt speziell ein Galvanometer. Offenbar bleibt das Verhältnis in (8) unverändert, wenn man die Ausschläge x auf Stromstärke i umrechnet. Aus den zitierten Arbeiten übernehmen wir den Ausdruck für den mittleren Brownschen Fehler einer Stromstärkeablesung

$$\overline{i^2} = \frac{\pi k\vartheta}{wTn}, \tag{9}$$

wo w der Widerstand und ϑ die absolute Temperatur bedeuten.

Man erhält diesen Ausdruck sowohl dadurch, daß man den Wert $\overline{x^2} = k\vartheta/D$ mittels der Stromempfindlichkeit des Galvanometers umrechnet[1]), als auch dadurch, daß man die Wirkung der spontanen Ströme im Widerstand w auf das schwingende System nachrechnet[2]). Aus (8) und (9) wird

$$\overline{i^2_{\text{Int.}}} = \frac{2k\vartheta}{wS}, \tag{10}$$

wo die Dämpfung n sowie die Schwingungszeit T nicht mehr vorkommen.

[1]) G. Ising, Phil. Mag. (7) **1**, 827, 1926.
[2]) F. Zernike, ZS. f. Phys. **40**, 628, 1926.

Diesem Ergebnis wollen wir den anderen Fall gegenüberstellen, wo ein Strom ohne Hilfe eines schwingenden Meßinstrumentes während einer Zeitdauer S gemessen wird, etwa durch Aufladung eines Elektrometers. Man mißt dann die ganze durchgeflossene Ladung $e = \int i dt$, und diese genügt der Differentialgleichung:

$$L\frac{d^2e}{dt^2} + w\frac{de}{dt} = E(t),$$

wo das rechte Glied die spontane Brownsche EMK ist. Das ist nichts anderes als die bekannte Langevinsche Gleichung für ein Emulsionsteilchen, und daraus folgt für den zurückgelegten Weg, hier also e, nach Verlauf einer Zeit t die Einsteinsche Formel:

$$\overline{e^2} = \frac{2k\vartheta}{w}t.$$

Daraus erhält man genau denselben Brownschen Fehler wie (10) für die mittlere Stromstärke e/t. Die Integrationsmethode gibt also unabhängig vom Instrument die gleiche Genauigkeit wie die Elektrometermessung von gleicher Dauer, und das ist offenbar die höchst erreichbare Genauigkeit. Andere Beobachtungsverfahren seien deshalb mit diesem günstigsten dadurch verglichen, daß das Verhältnis η der Gewichte, oder der Ergiebigkeiten, angegeben wird:

$$\eta = \varepsilon^2_{\text{Int.}}/\varepsilon^2 = E/E_{\text{Int.}}. \tag{10a}$$

Diese *relative Ergiebigkeit* η könnte man auch den *Nutzeffekt* des betrachteten Verfahrens nennen.

§ 4. Genauigkeit der Summe vieler Ablesungen. Für den praktischen Gebrauch hat es wohl auch seinen Nutzen, die Möglichkeit des Ersatzes des obigen Zeitintegrals durch die Summe einer großen Anzahl äquidistanter Beobachtungen zu untersuchen. Zugleich gibt folgende Berechnung dieses Falles eine bessere Einsicht in das Zustandekommen der einfachen Formel (8).

Es seien N Beobachtungen desselben Ausschlages mit den bzw. Brownschen Schwankungen $x_0, x_1, \ldots, x_{N-1}$ zu den Zeiten $0, s, 2s \ldots (N-1)s$ gemacht. Für das mittlere Fehlerquadrat des arithmetischen Mittels findet man

$$\varepsilon_s^2 = \overline{(x_0 + x_1 \ldots x_{N-1})^2}/N^2 = \frac{\overline{x^2}}{N} + 2\frac{\overline{x^2}}{N}\sum_{l=1}^{\infty} r(ls) \tag{11}$$

mit der analogen Vernachlässigung wie oben, am Ende der Reihe. Setzt man hier (6) ein, so wird nach leichter Rechnung

$$\frac{N\varepsilon_s^2}{\overline{x^2}} = 1 + \frac{2}{\lambda_2 - \lambda_1}\left(\frac{\lambda_2 e^{-\lambda_1 s}}{1 - e^{-\lambda_1 s}} - \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_2 s}}{1 - e^{-\lambda_2 s}}\right) = \frac{\operatorname{sh} n\omega s + n\omega/\omega' \cdot \sin \omega' s}{\operatorname{ch} n\omega s - \cos \omega' s} \tag{12}$$

für den periodischen Fall $n < 1$ unter Einführung der gedämpften Frequenz $\omega' = \omega\sqrt{1-n^2}$ gefunden. Für $n > 1$ wird man offenbar die Kreisfunktionen in (12) durch hyperbolische ersetzen und ω' durch $\omega'' = \omega\sqrt{n^2-1}$. Der Ausdruck (12) nähert sich für $s \to 0$ dem Wert $4n/\omega s$, und es wird, wenn man die Beobachtungsdauer $S = N\,s$ einführt,

$$\lim_{s=0} \varepsilon_s^2 = \overline{x^2}\,\frac{4n}{\omega S}, \tag{13}$$

was mit (8) übereinstimmt. Um den Verlauf des Ausdrucks (12) darzustellen, sind in Fig. 2 die reziproken Werte, d. h. die Gewichte des arithmetischen Mittels, als Funktionen von s bei verschiedener Dämpfung aufgetragen. Um diesen Wert nach der Summenmethode mit dem Zeitintegral vergleichen zu können, kann man aber besser die relative Ergiebigkeit,

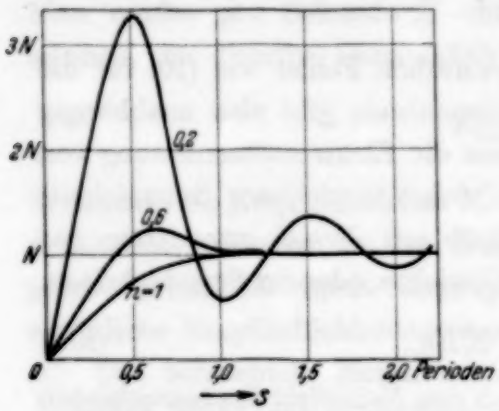


Fig. 2. Gewicht des arithmetischen Mittels von N Beobachtungen als Funktion des zeitlichen Abstandes s der Einzelbeobachtungen.

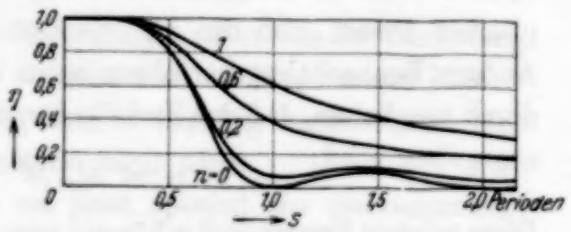


Fig. 3. Ergiebigkeit des Mittels vieler Beobachtungen bei konstanter Gesamtzeitdauer S.

d. h. das Verhältnis $\varepsilon^2_{\text{Int.}}/\varepsilon^2_S$ auftragen, die Kurven für verschiedenes n gehen dann alle vom Wert 1 für $s = 0$ aus (Fig. 3). Man sieht, daß bei gegebener Zeitdauer S die größte Genauigkeit durch das Integral erreicht wird, daß aber die Summe praktisch genau so gut ist, solange das Intervall s nicht viel größer als die halbe Periode ist. Während also bei schwach gedämpftem Galvanometer die Einzelablesung nach (9) nur ein mit der Dämpfung n gegen Null gehendes Gewicht hat, erhält man aus einer längeren Ablesungsreihe, z. B. in Intervallen von $\frac{1}{2}\,T$, fast dieselbe Genauigkeit wie bei starker Dämpfung. Das rührt daher, daß die Schwankung nach $\frac{1}{2}\,T$ fast genau den entgegengesetzten Wert hat, und zwar um so genauer, je kleiner die Dämpfung ist.

§ 5. Mittel über kurze Zeitdauer. Zur besseren Übersicht haben wir bisher die Zeitdauer S groß gegen die Abklingzeit der Schwingungen ge-

nommen. Besonders bei schwacher Dämpfung ist es interessant, auch den umgekehrten Fall nachzurechnen. Man findet ohne Mühe für das Integral allgemein

$$\varepsilon_S^2 = \frac{2\overline{x^2}}{S^2}\int_0^S dt \int_0^t r\,ds$$

$$= \frac{2\overline{x^2}}{S(\lambda_2-\lambda_1)}\left\{\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\,\frac{1-e^{-\lambda_1 S}}{\lambda_1 S} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\,\frac{1-e^{-\lambda_2 S}}{\lambda_2 S}\right\}$$

oder reell geschrieben für den periodischen Fall

$$\varepsilon_S^2 = \frac{2\overline{x^2}}{S\omega}\left[2n + \frac{1-4n^2}{S\omega}\left\{1 - e^{-\omega S n}\left(\cos\omega' S + \frac{3-4n^2}{1-4n^2}\cdot\frac{n}{\sqrt{1-n^2}}\sin\omega' S\right)\right\}\right]. \quad (14)$$

Bei sehr kleiner Dämpfung kann das Glied mit $\sin\omega' S$ vernachlässigt werden. Als Beispiel ist in Fig. 4 wieder die relative Ergiebigkeit nach (14) als

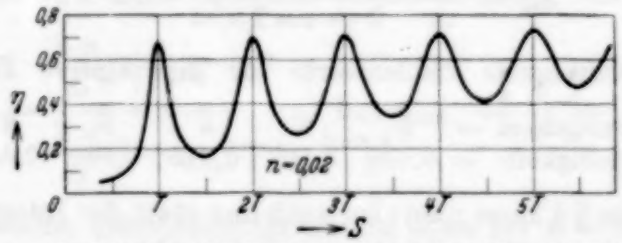


Fig. 4. Ergiebigkeit des Zeitintegrals als Funktion der Zeitdauer S bei sehr schwacher Dämpfung (= 0,02 mal die kritische).

Funktion von S für $n = 0{,}02$ aufgetragen. Die Kurve zeigt scharfe Maxima bei den ganzen Perioden, weil dann $\cos\omega' S = 1$ ist. Näherungsweise wird der Ausdruck in $\{\ \}$ dann gleich $n\omega S$, das Zusatzglied daher gleich n, und die Ordinate gleich zwei Drittel des Grenzwertes für $S = \infty$. Praktisch wird man daher bei kurzer Beobachtungszeit diese am besten ungefähr gleich einer ganzen Anzahl Perioden wählen.

Ebenso kann man die Berechnung der Genauigkeit einer Summe auf den Fall einer kurzen Zeit $S = Ns$, d. h. einer kleinen Zahl N ausdehnen. Es sei zuerst $N = 2$. Wie muß man das Intervall s wählen, damit $x_1 + x_2$ möglichst genau sei? Es ist

$$\varepsilon_2^2 = \tfrac{1}{4}\overline{(x_1+x_2)^2} = \tfrac{1}{2}\overline{x^2}\,(1 + r(s))$$

und wir suchen daher das Minimum von $r(s)$. Im aperiodischen Fall nimmt r immer ab, die beiden Ablesungen sind also möglichst weit auseinander zu wählen. Anders beim schwingenden Meßinstrument, das Minimum findet

sich bei einer halben Periode, $s = \pi/\omega'$, und geht bei verschwindender Dämpfung gegen -1. Für n klein geht die exakte Formel

$$\varepsilon^2_{\min} = \tfrac{1}{2}\overline{x^2}\,(1 - e^{-\pi n\,\omega/\omega'})$$

über in

$$\varepsilon^2_{\min} = \frac{\pi}{2} n \overline{x^2},$$

d. h. das Mittel aus zwei Ablesungen hat im günstigsten Fall $2/\pi n$mal größeres Gewicht als eine Ablesung. Bei sehr kleinem n ist der Vorteil also sehr bedeutend, und dadurch wird auch das soeben gefundene Resultat (Fig. 4) verständlich, daß das Zeitintegral am besten über ganze Perioden erstreckt wird: es enthält sodann nur Paare vom günstigsten Abstand.

Eine nähere Betrachtung ergibt, daß ebenso m Beobachtungen in Intervallen $s = 2\pi/m\omega'$ genommen werden sollen, d. h. gleichmäßig über eine Periode verteilt. Bei sehr kleiner Dämpfung ergibt die Rechnung

$$\varepsilon^2_m = \frac{1}{m}\,\frac{4\pi/m + \sin 2\pi/m}{1 - \cos 2\pi/m}\, n \overline{x^2}$$

und daraus nachstehende Zahlenwerte für die relative Ergiebigkeit:

Anzahl Ablesungen m =	2	3	4	5	6	∞
Relative Ergiebigkeit =	0,405	0,567	0,615	0,635	0,645	0,667

Ebenso wie in § 4 kann man also auch hier statt des Integrals ($m = \infty$) fast ohne Verlust an Genauigkeit etwa vier Ablesungen in der Periode machen.

§ 6. Differenz zweier Gleichgewichtslagen. Bis jetzt wurde nur versucht, durch eine Reihe von Ablesungen *eine* Gleichgewichtslage des Meßinstrumentes möglichst frei von Fehlern durch Brownsche Bewegung zu erhalten, also etwa den Ausschlag eines Galvanometers bei konstantem Strom, während die stromlose Lage als genau bekannt gilt. In Wirklichkeit wird eine Messung immer die Bestimmung zweier oder mehrerer Gleichgewichtslagen erfordern. Der einfachste Fall, daß nacheinander Nullpunkt und Ausschlag bestimmt werden, sei hier noch etwas näher untersucht.

Bei den in § 3 und § 4 betrachteten Methoden erhält man dabei nichts prinzipiell Neues. Der langen Beobachtungszeit S für den Nullpunkt folgt etwa eine gleiche Zeit S für den Stromausschlag, die Korrelation zwischen beiden Ergebnissen wird ersichtlich sehr klein sein. Das Fehlerquadrat der Differenz der beiden Integrale wird daher das Doppelte vom früheren (8) sein, wegen der doppelten Zeitdauer die Ergiebigkeit also $^1/_4$. Daran wird auch nichts geändert, wenn man mehrere Ausschlags- und Nullpunktsbestimmungen abwechselt.

Anders bei wenigen Ablesungen. Es seien mit x_0, x_1 usw. nur die Brownschen Fehler der abgelesenen Ausschläge (also unter Abzug des systematischen Wertes) bezeichnet. Für den einfachsten Fall *einer* Nullpunkts- und *einer* Ausschlagsablesung hat man

$$\varepsilon^2_{\text{Diff.}} = 2\,\overline{x^2}\,(1 - r(t)), \tag{15}$$

wenn diese um eine Zeit t auseinanderliegen. Eine starke Korrelation, d. h. r nahe an $+1$, ist hier gerade vorteilhaft. Bei einem schwach gedämpften, periodischen Instrument erreicht r ein Maximum nach einer Periode, d. h. für $t = 2\pi/\omega'$, und beträgt dann $e^{-2\pi n}$. Weil der Ausschlag des Instruments aber schon eine halbe Periode nach Einschalten des Meßstromes sein Maximum erreicht, wird man am besten nach Ablesen des Nullpunktes eine halbe Periode warten, bis man einschaltet. Beim weiteren Umrechnen auf Stromfehler ist dann noch zu beachten, daß beim Umkehrpunkt fast der doppelte (genauer der $1 + e^{-\pi n}$malige) Ausschlag gefunden wird. Dadurch wird die Ergiebigkeit unterBenutzung von (8), (10a) und (6)

$$\eta_{\text{Diff.}} = \frac{\frac{2n}{\omega}(1 + e^{-\pi n})^2}{\frac{2\pi}{\omega'}(1 - e^{-2\pi n})}, \quad \lim_{n \to 0} \eta_{\text{Diff.}} = \frac{2}{\pi^2} = \frac{1}{4} \cdot 0{,}811, \tag{16}$$

d. h. für schwache Dämpfung (praktisch etwa bis $n = 0{,}3$) wird die Genauigkeit *unabhängig* von der Dämpfung etwa 81 % von der bestmöglichen.

Dies günstige Resultat wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die starke Korrelation der Brownschen Schwankungen bedeutet, daß die Schwankung nach einer ganzen Periode fast zum selben Wert zurückkehrt und dadurch in der Differenz weitgehend eliminiert wird.

Gegen diese Betrachtung könnte man noch einwenden[1]), daß die in Rechnung gesetzte Zeitdauer zu kurz ist, weil das Instrument nach der zweiten Ablesung seinen größten Ausschlag hat und also noch nicht für weitere Benutzung bereit ist. Deshalb sei noch der weitere Fall betrachtet, daß man wieder eine ganze Periode nach der Ausschlagsmessung eine zweite Nullpunktsablesung macht dadurch, daß man nach einer halben Periode den Strom ausschaltet. Es wird

$$\varepsilon'^2_{\text{Diff.}} = \overline{(-\tfrac{1}{2}x_0 + x_1 - \tfrac{1}{2}x_2)^2} = \tfrac{3}{2}\overline{x^2} - \overline{x^2}\,(2r(t) - \tfrac{1}{2}r(2t)),$$

während für kleines n angenähert $r(t) = 1 - 2\pi n$ und $r(2t) = 1 - 4\pi n$ wird, und

$$\varepsilon'^2_{\text{Diff.}} = 2\pi n\,\overline{x^2} = \tfrac{1}{3}\varepsilon^2_{\text{Diff.}}$$

[1]) M. Czerny. l. c. S. 1001.

Da hier die totale Zeitdauer *zwei* Perioden beträgt, wird die Ergiebigkeit wieder dieselbe wie oben (16), während der obige Einwand hier nicht mehr gilt.

§ 7. Resonanzmethode. Daß man mit einem schwach gedämpften Instrument eine viel größere Genauigkeit erreichen kann, als durch einfache Ablesung, sieht man in anderer Weise aus der Resonanzmethode, welche neuerdings von Hardy[1]) zur Verkleinerung der Brownschen Störungen empfohlen wurde. Dabei wird der Strom abwechselnd während halber Perioden ein- und ausgeschaltet. Man rechnet leicht nach, daß nach längerer Zeit eine Endamplitude erreicht wird, welche $1/1 - e^{-\pi n}$ mal größer ist als der konstante Ausschlag. Die doppelte Amplitude wird aus der Differenz zweier Umkehrpunkte erhalten, so daß keine Nullpunktsablesung nötig ist. Dabei ist die Korrelation unvorteilhaft, denn nach (6) wird hier $\varepsilon^2 = 2\overline{x^2}(1 + e^{-\pi n})$, weiter ist die Beobachtungszeit viel größer: um die Endamplitude bis auf 1% zu erreichen, braucht man eine Zeit $S = 4{,}6/n\omega$. Die Ergiebigkeit wird daher für kleines n

$$\eta_{\text{Res.}} = \frac{4n/\omega}{2(1+e^{-\pi n})S} \cdot \frac{4}{(1-e^{-\pi n})^2} = \frac{4}{4{,}6\pi^2} = \frac{1}{4} \cdot 0{,}353.$$

Auch hier ist die Dämpfung herausgefallen. Daß man nur 35% des bestmöglichen Wertes erreicht, liegt zum Teil daran, daß die Zeit S zu groß gewählt wurde, nimmt man optimal etwa ein Drittel davon, so wird dann 78% der Endamplitude erreicht und die Ergiebigkeit wird 65%. Hardy hat also durch die Resonanzmethode den Einfluß der Brownschen Schwankungen nur stark herabgesetzt, verglichen mit der Einzelablesung desselben Instrumentes. Wegen seiner schwachen Dämpfung hat diese Ablesung aber an sich ein Fehlerquadrat, welches nach (9) $1/n$ mal größer ist als im Grenzzustand[2]).

§ 8. Aperiodischer Fall. Es sei die Genauigkeit der Differenz zweier Ablesungen, welche in § 6 für sehr schwache Dämpfung berechnet wurde, jetzt für den aperiodischen Fall betrachtet ($n \geqq 1$). In Formel (15) nimmt in diesem Fall $r(t)$ fortwährend ab, ε also zu. Es hätte also hier keinen Zweck, wie in § 6 mit dem Einschalten des Stromes zu warten. Auch der Ausschlag wächst aber mit der Zeit, und zwar proportional mit derselben Funktion $1 - r(t)$, so daß das relative Fehlerquadrat proportional $1/1 - r(t)$ wird. Für die Ergiebigkeit gilt also

$$\eta(t) = 2n\frac{1-r(t)}{\omega t}.$$

[1]) J. D. Hardy, Rev. Scient. Instr. 1, 429, 1930.
[2]) Vgl. auch A. Firestone, ebenda 3, 164, 1932.

Den Verlauf dieser Funktion für den Grenzzustand $n = 1$ und für ein stark kriechendes Instrument mit $n = 10$ sieht man aus der Tabelle.

$n = 1$			$n = 10$		
t/T	$1 - r(t)$ Ausschlag	$\eta(t)$ Ergiebigkeit	t/T	$1 - r(t)$ Ausschlag	$\eta(t)$ Ergiebigkeit
0,05	0,040	0,255	0,25	0,073	0,930
0,15	0,243	0,516	0,50	0,146	0,930
0,25	0,466	0,594	0,75	0,210	0,891
0,4	0,715	0,569	1,0	0,269	0,857
0,6	0,890	0,473	2,5	0,543	0,692
1,0	0,966	0,314	10,0	0,959	0,305

Nach diesen Zahlen wäre es im Grenzzustand günstig, die Ablesung zu machen, wenn der Ausschlag ungefähr die Hälfte des Endausschlages erreicht hat. Auch hier ist aber zu bedenken, daß man nach der Ablesung ziemlich lange warten muß, bis das Instrument wieder benutzt werden kann, daß also die ganze Meßdauer bedeutend länger ist, als hier in Rechnung gesetzt wurde. Zwar könnte man etwa durch einen Induktionsstoß das Instrument schnell auf seinen Nullpunkt zurückführen, müßte aber doch mindestens 0,6 T warten, bis das Instrument eine von diesem Eingriff unabhängige Lage aufweist. Setzt man als Beobachtungsdauer $t + 0{,}6\ T$ ein, so geht das Maximum der Ergiebigkeit auf 0,24 herunter.

Aus den Zahlen für $n = 10$ sieht man, daß bei einem stark kriechenden Galvanometer die Beobachtungszeit klein gegen die Einstellzeit gewählt werden muß. Allgemein hat man für großes n angenähert

$$r(t) = e^{-\frac{\omega}{2n}t} - \frac{1}{4n^2}e^{-2n\omega t}, \quad \eta(t) = 1 - \frac{\omega t}{4n} + \cdots.$$

Letzteres für $t \gg 1/2n\omega$, so daß das zweite Glied in $r(t)$ verschwindet. Für $t = \infty$ oder $\omega = 0$ wird daher die Ergiebigkeit für jede Beobachtungsdauer gleich Eins. Das Resultat war vorauszusehen, da das Galvanometer in diesem Fall zum Fluxmeter wird, d. h. es gibt das Zeitintegral der Stromstärke an, genau wie das Elektrometer (vgl. § 3). Dieser wichtige Fall soll im folgenden noch einmal in anderer Weise unabhängig vom vorigen berechnet werden.

§ 9. Das Fluxmeter. Die Brownsche Ungenauigkeit des Fluxmeters kann leicht auch aus den einfachen Formeln der Brownschen Bewegung ohne Heranziehen der Korrelationsberechnung von § 2 gefunden werden. Es sei ein Galvanometer *ohne* Direktionskraft betrachtet. Die Bewegungsgleichung unter Einfluß der Brownschen Ströme wird dann

$$m\ddot{x} + \beta\dot{x} = f(t), \tag{17}$$

und das ist wieder die Langevinsche Gleichung für ein Emulsionsteilchen. Für den in der Zeit t zurückgelegten Weg folgt hieraus die Einsteinsche Formel

$$\overline{x^2} = \frac{2k\vartheta}{\beta} t. \tag{18}$$

Fließt nun ein konstanter Strom i durch das Galvanometer, so kommt in (17) rechts ein Glied Bi hinzu, wo B die dynamische Galvanometerkonstante ist. Ohne Brownsche Bewegung wäre dann im stationären Zustand $\beta \dot{x} = Bi$, daher, wenn $x = 0$ zur Zeit $t = 0$,

$$x(t) = \frac{B}{\beta} it.$$

Wegen der Brownschen Bewegung wird die Differenz zweier Ablesungen zu den Zeiten 0 und t dieses $x(t)$ mit einem Fehler behaftet liefern, dessen quadratischer Mittelwert eben durch (18) gegeben ist. Auf Stromstärke umgerechnet, beträgt dieser Fehler

$$\overline{\Delta i^2} = \frac{\beta^2}{B^2 t^2} \overline{x^2} = \frac{2k\vartheta}{t} \cdot \frac{\beta}{B^2}.$$

Die elektromagnetische Dämpfungskonstante ist bekanntlich gleich B^2/w. Im günstigsten Fall, daß anderweitige Dämpfung vernachlässigbar ist, wird daher

$$\overline{\Delta i^2} = \frac{2k\vartheta}{wt},$$

d. h. genau so groß wie bei Strommessung durch Aufladung eines Elektrometers oder bei Auswertung des Ausschlagsintegrals, wie in § 3 gefunden. *Das Fluxmeter stellt also für jede Beobachtungsdauer den denkbar günstigsten Fall dar.*

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

Bemerkung zur Quantentheorie der Schmelzwärme.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Hans Calman Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 14. Oktober 1932.)

Es gilt in vielen Fällen für die molare Schmelzwärme (Q) die Richardssche Regel:

$$\frac{Q}{T_0} = \text{const} \sim 2\ \text{cal/Grad abs.}$$

(T_0 = Schmelztemperatur).

Nimmt man die Schmelzwärme pro Molekül, so erscheint die Richardssche Beziehung in der Form

$$Q \sim k T_0$$

(k = Boltzmannsche Konstante).

Die theoretische Deutung dieser empirischen Regel hängt wohl mit den tiefsten Problemen des flüssigen Zustandes zusammen. Es soll hier versucht werden, auf quantentheoretische Zusammenhänge hinzuweisen, welche für das Verständnis des flüssigen Zustandes wichtig sein dürften.

Die erwähnte Beziehung sagt, daß die Schmelzwärme ungefähr gleich der Schwingungsenergie pro Achse des Kristallgitters beim Schmelzpunkt ist. Im Gültigkeitsbereich dieser Regel sieht es also so aus, daß die Anregung des flüssigen Zustandes mit einer Umwandlung der Schwingungsenergie verbunden ist, wobei die Umwandlung dadurch ermöglicht wird, daß die beim Schmelzen zu verlierende Schwingungsenergie kT_0 von außen zugeführt wird. Die Frage ist nun, was mit der Schmelzwärme, d. h. mit der Anregungsenergie des flüssigen Zustandes geschieht und warum der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand bei einer bestimmten Temperatur stattfindet?

Betrachten wir ein Kristallgitter (bestehend aus Atomen oder Molekülen) beim absoluten Nullpunkt. In diesem Zustand sind die Atomkerne unbeweglich und die Elektronen befinden sich im Grundzustand in den einzelnen Atomen bzw. Molekülen (von Leitungselektronen sprechen wir hier nicht). Der Quantenmechanik kann man nun die folgende Aufgabe stellen:

Es sei die kristallinische Anordnung der Kerne gegeben. Gesucht wird die Gesamtheit der dabei möglichen Elektronenzustände, die zwischen dem Grundzustand und dem ionisierten Zustand quantenmechanisch

existieren. Auf Grund der unten folgenden Überlegung scheint dann der wesentliche Unterschied zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand darin zu bestehen, daß im festen Körper die Elektronen nur im Grundzustand vorhanden sind (dieser Grundzustand wird durch die Nähe der anderen Atome bzw. Moleküle nicht erheblich gestört), während in der Flüssigkeit auch die anderen (angeregten) Elektronenzustände in der Boltzmannschen Verteilung auftreten. Dazu soll es allerdings noch angedeutet werden: 1. warum die höheren Elektronenzustände erst bei einer bestimmten Temperatur (= Schmelztemperatur) sprunghaft angeregt werden können, und 2. wie die wesentlichen Eigenschaften der Flüssigkeiten durch diese quantenmechanisch möglichen angeregten Zustände bedingt werden. Versuchen wir nun die Diskussion dieser beiden Fragen.

1. Betrachten wir zuerst ein Atom ohne die Störung anderer Atome. Die negativen Energieniveaus bilden eine Folge, die gegen den Wert Null konvergiert; die Zustandssumme (aus den Boltzmannschen Faktoren) ist zwar in diesem Falle unendlich; aber trotzdem kann man die mittlere Energie auf die übliche Weise bestimmen. Für ungestörte Atome würde daraus folgen, daß sie bei jeder Temperatur ionisiert sein sollten; bekanntlich wird aber das Proolem erst durch Berücksichtigung der Konzentration, d. h. der Wechselwirkung der Atome sinnvoll. Bei der hohen Konzentration, die in den festen und flüssigen Körpern gilt, sind mit Ausnahme des Grundzustandes alle stationären Zustände (Eigenwerte) des freien Atoms zerstört; statt dieser gegen Null konvergierenden Eigenwerte hat man es mit einem ganz anderen Eigenwertspektrum zu tun. Als wichtige Eigenschaft der Elektronenzustände bei hoher Konzentration ist das Auftreten von Eigenwertverdichtungen unterhalb Null zu erwarten, wo das ungestörte Atom nur ein diskretes Spektrum besitzt. Die Zustandssumme wird dann wiederum unendlich, aber die Bildung des Energiemittels ergibt einen endlichen Wert für jede Temperatur; dieser Mittelwert wird beim absoluten Nullpunkt (im allgemeinen) nicht gegen das Grundniveau konvergieren, da die Häufungsstellen der Eigenwerte sich nicht ganz bis zum Grundniveau erstrecken können (anderenfalls wäre ja das Grundniveau zerstört — und das kann nur bei Leitungselektronen der Fall[1]) sein). Mit anderen Worten: Die Anregung der höheren Elektronenniveaus im Sinne des Boltzmannschen Ansatzes erfordert schon beim absoluten Nullpunkt einen endlich-großen Energiebetrag — im Gegensatz zur thermischen Anregung aller anderen Freiheitsgrade, wie Schwingung, Rotation, Translation. So ist es verständlich, daß die Boltzmannsche Verteilung der Elektronenzustände

[1]) Möglicherweise auch bei Leitungs*ionen* in festen Elektrolyten.

erst bei einer höheren Temperatur plötzlich erscheinen kann, nämlich dann, wenn der Energieinhalt des festen Körpers pro Achse ebenso groß geworden ist wie das Energiemittel (nach Boltzmann) der angeregten Elektronenzustände bei derselben Temperatur. Dadurch wird der Schmelzpunkt bestimmt und die Richardssche Regel erklärt.

2. Als wesentliche Eigenschaft der Flüssigkeiten darf man wohl die „Diffusion in sich" betrachten; diese Erscheinung als quantenmechanischer Effekt ist durch die Anregung der höheren Elektronenzustände bedingt. Betrachten wir nämlich den Fall, daß gleiche Atome bzw. Moleküle (also identische Systeme) in verschiedenen angeregten Zuständen mit schwacher Wechselwirkung (geringe Konzentration) zusammen sind, so gilt die bekannte quantenmechanische Resonanz, die vom korpuskularen Standpunkt aus den Platzwechsel der einzelnen Atome bzw. Moleküle verursacht. Dasselbe Phänomen wird auch bei hoher Konzentration auftreten (und zwar mit größeren Platzwechselfrequenzen), nur eben läßt sich das Problem dann nicht mehr störungstheoretisch behandeln. Die Diffusion in sich geht also auf die quantenmechanische Resonanzschwebung oder besser gesagt: auf den entsprechenden Vorgang bei starken Wechselwirkungen zurück. Die Diffusion hat es dann mit der klassischen Kinematik der schwingenden Moleküle erst in zweiter Näherung zu tun, der Effekt selbst ist aber quantenmechanisch bedingt.

Quantitative Ausführungen folgen in späteren Mitteilungen.

Stromleitung in einem Dielektrikum, in dem nur eine Ionenart beweglich ist.

Von **W. O. Schumann** in München.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1932.)

Aus der Untersuchung der Leitfähigkeit mancher schlechtleitender Substanzen, insbesondere bei Kristallen, weiß man, daß bei diesen nur eine Ionenart beweglich, die andere dagegen fest ist. Im folgenden soll für eine solche Substanz der Verlauf des Stromes diskutiert werden unter der Voraussetzung, daß von seiten der Elektroden keine Träger nachgeliefert werden und daß den Trägern eine Beweglichkeit zugeschrieben werden kann.

1. Räumlich verteilte Ladung. Nur eine Ionenart beweglich. Das Dielektrikum (D.) sei zunächst ladungslos, positive und negative Träger überall in gleicher Dichte. Beweglich seien z. B. nur positive Träger. Wird eine Gleichspannung angelegt, so verschieben sich diese in Richtung des Feldes, nach ihrem Abgang hinterlassen sie negative Ladung, wenn von der Anode keine Träger nachgeliefert werden (s. Fig. 1). Wenn die Ladung, die ursprünglich an der Anode saß, sich bis zur Strecke x_0 davon entfernt hat (Fig. 1), so herrscht rechts von x_0 keine Raumladung, das Feld ist dort konstant und damit auch die Geschwindigkeit; links von x_0 herrscht negative sitzengebliebene Ladung der konstanten Dichten und infolgedessen vor der Anode ein linearer Feldabfall. Sei n die Dichte der negativen Ladung, so gilt im Gebiet $x = 0$ bis $x = x_0$

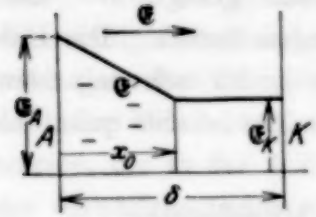


Fig. 1.

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = -\frac{n}{\Delta}, \quad \mathfrak{E} = -\frac{n}{\Delta}x + a.$$

$$\mathfrak{E}_{x=0} = \mathfrak{E}_A = a, \quad \mathfrak{E}_{x=x_0} = a - \frac{n}{\Delta}x_0 = \mathfrak{E}_K.$$

Die Feldstärke $\mathfrak{E}_{x=x_0}$ herrscht für $x > x_0$ bis zur Kathode $x = \delta$. Ist eine Spannung U an das Dielektrikum gelegt, so gilt

$$U = \left(a - \frac{n}{\Delta}x_0\right)(\delta - x_0) + x_0\left(a - \frac{n x_0}{2\Delta}\right).$$

Daraus folgt

$$a = \mathfrak{E}_A = \frac{U}{\delta} + \frac{n x_0}{\Delta} - \frac{n x^2}{2\Delta\delta},$$

für $x_0 = 0$: $\mathfrak{E}_A = \frac{U}{\delta}$, für $x_0 = \delta$: $\mathfrak{E}_A = \frac{U}{\delta} + \frac{n\delta}{2\Delta}$ und im abfallenden Teil des Feldes

$$\mathfrak{E} = \frac{n}{\Delta}(x_0 - x) + \frac{U}{\delta} - \frac{n x_0^2}{2\Delta\delta},$$

speziell für $x = x_0$: $\mathfrak{E}_K = \frac{U}{\delta} - \frac{n x_0^2}{2\Delta\delta}$, für $x_0 = 0$: $\mathfrak{E}_K = \frac{U}{\delta}$, für $x_0 = \delta$: $\mathfrak{E}_K = \frac{U}{\delta} - \frac{n\delta}{2\Delta}$. Die Bewegung der Schicht erfolgt im konstanten Feldstärkengebiet zwischen $x = x_0$ und $x = \delta$. An der Kathode sollen die positiven Ionen ohne Widerstand abgeschieden werden. Setzen wir wieder eine Beweglichkeit der Ionen voraus, so ist deren Geschwindigkeit:

$$v = k\mathfrak{E}_K = k\left(\frac{U}{\delta} - \frac{n x_0^2}{2\Delta\delta}\right) = v_0 - \frac{k n x_0^2}{2\Delta\delta},$$

wo v_0 bei Gleichspannung zugleich auch die Geschwindigkeit zu Beginn des Vorgangs mit $t = 0$ und $x_0 = 0$ bedeutet. Allgemein ist v_0 die Geschwindigkeit im raumladungsfreien Feld. x_0 ist nun der von der Zeit $t = 0$ an zurückgelegte Weg der positiven Ionen, also

$$x_0 = \int_0^t v\,dt.$$

Aus der oberen Gleichung folgt also

$$x_0 = \int_0^t v\,dt = \sqrt{(v_0 - v)\frac{2\Delta\delta}{kn}}.$$

Durch Differentiation nach der Zeit erhält man

$$v = -\frac{2\Delta\delta}{kn} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\left(\frac{kU}{\delta} - v\right)\frac{2\Delta\delta}{kn}}} \cdot \left(\frac{dv}{dt} - \frac{k}{\delta}\frac{dU}{dt}\right).$$

2. *Gleichspannung.* Hier ist $v_0 = \frac{kU}{\delta}$ als konstant anzusehen und es wird

$$dt = -\sqrt{\frac{2\Delta\delta}{kn}} \frac{dv}{2v\sqrt{v_0 - v}}.$$

Das Integral dieser Gleichung ist

$$t = \sqrt{\frac{2\Delta\delta}{kn}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{v_0}} \ln \frac{\sqrt{v_0} + \sqrt{v_0 - v}}{\sqrt{v_0} - \sqrt{v_0 - v}}$$

und umgekehrt

$$v = v_0 \frac{4\,e^{2\sqrt{v_0}\sqrt{\frac{kn}{2\Delta\delta}}\,t}}{\left(1+e^{2\sqrt{v_0}\sqrt{\frac{kn}{2\Delta\delta}}\,t}\right)^2} = v_0 \frac{4\,e^{at}}{(1+e^{at})^2}$$

mit

$$a = \sqrt{\frac{v_0 kn\,2}{\Delta\delta}}.$$

Mit v läßt sich auch der Weg x_0 bestimmen:

$$x_0 = \int_0^t v\,dt = \frac{4v_0}{a}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{1+e^{at}}\right).$$

Die Schicht bewegt sich verzögert und kann nur einen Grenzwert der Verschiebung für $t = \infty$ erreichen. Dieser Grenzwert ist

$$x_{0_g} = \frac{2v_0}{a} = \sqrt{\frac{2\Delta\delta v_0}{kn}} = \sqrt{\frac{2U\Delta}{n}}.$$

Er hängt nur von der angelegten Spannung und der zurückbleibenden negativen Ionendichte ab. Ob $x_0 \gtrless \delta$ ist, d. h. ob alle positiven beweglichen Ionen die Kathode erreichen oder nicht, hängt davon ab, ob

$$U \gtrless \frac{n\delta^2}{2\Delta} \quad \text{oder} \quad U \gtrless \frac{N}{2C},$$

wenn $N = n \cdot F \cdot \delta$ die ganze festliegende negative Ionenladung des D., und C seine geometrische Kapazität $C = \frac{\Delta F}{\delta}$ bedeutet. Je kleiner die Kapazität und je größer die negative zurückbleibende Ladung, desto größer muß die Spannung sein, um alle beweglichen positiven Ionen herauszuziehen. Der an den äußeren Elektroden beobachtbare Strom je Quadratzentimeter berechnet sich zu

$$i = \Delta \frac{d\mathfrak{E}_a}{dt} = \Delta\left|\frac{1}{\delta}\frac{dU}{dt} + \frac{n}{\Delta}v - \frac{n x_0}{\Delta\delta}v\right|.$$

Nehmen wir wieder Gleichspannung an, so wird

$$i = nv\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right).$$

Wir erhalten einen mit der Zeit abfallenden Strom, der für $t = 0$ mit $i_0 = nv_0 = \frac{n \cdot kU}{\delta}$ beginnt, und allmählich auf Null abklingt, das er für $x_0 = \delta$ erreicht. Es ist natürlich $n = p$, d. h. die zurückbleibende

negative Dichte muß gleich der fortgewanderten positiven Dichte sein. Setzen wir die Werte ein, so erhalten wir

$$i = n v_0 \frac{4 e^{at}}{(1 + e^{at})^2}\left[1 - \frac{4 v_0}{a \delta}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{1 + e^{at}}\right)\right].$$

Die Zeit T, die verstreicht, bis alle positiven Ionen herausbefördert sind, $x_0 = \delta$, ergibt sich zu

$$T = \frac{1}{a} \ln \frac{1 + \frac{a \delta}{2 v_0}}{1 - \frac{a \delta}{2 v_0}}.$$

Für $\frac{a \delta}{2 v_0} = 1$ wird $T = \infty$, d. h. für größere Werte von $\frac{a \delta}{2 v_0}$ werden überhaupt nicht alle beweglichen Ionen herausgeholt. Diese Bedingung ist gleichwertig mit der schon erwähnten $U = \frac{n \delta^2}{2 \Delta} = \frac{N}{2 C}$. Es scheint hiernach möglich, daß bei kleinem C und großem N, also bei dicken Stücken des D., die Spannung nur eine kleine Ionenverschiebung erzeugt, und einen rasch verschwindenden Strom, als ob sich eine Gegen-EMK im Innern gebildet hätte, die dem Strom entgegenwirkt. Steigert man dann die Spannung, so wird wieder so ein vorübergehender Strom auftreten, bis die Spannung so hoch wird, daß sie „die Gegen-EMK überwindet" und alle Ionen zur Abscheidung bringt.

Um den Stromverlauf zu übersehen, entwickeln wir die Gleichung für i oben für kleine at bis zum zweiten Grade und erhalten

$$i = n v_0 \left(1 - \frac{v_0 t}{\delta} - \frac{(at)^2}{4}\right).$$

Für große at dagegen erhält man die Entwicklung

$$i = 4 n v_0 e^{-at}\left(1 - \frac{2 v_0}{a \delta}\right).$$

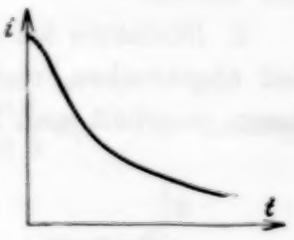


Fig. 2.

Man erhält also einen Verlauf nach Fig. 2, der nach größeren Zeiten in die Exponentialfunktion übergeht. Am Anfang fällt die Kurve langsamer wie die Exponentialfunktion, wenn man in diesem Gebiet kleiner Zeiten nicht schon in den geometrischen Einschaltvorgang hineinkommt, der das Bild noch stark verändern kann.

Wichtig für den Ablauf der Vorgänge ist die Konstante

$$a = \sqrt{\frac{2 i_0 k}{\Delta \delta}}.$$

Setzen wir die Ionenbeweglichkeit $k = 10^{-3}\,\mathrm{cm^2/Volt\,sec}$ und die Dielektrizitätskonstante $\Delta = \frac{\varepsilon}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}}\,\mathrm{F/cm}$, so ist k/Δ in der Größenordnung $\frac{1}{\varepsilon}\,10^{10}$. Nehmen wir $\varepsilon \approx 2$, so ist $a = \sqrt{\frac{i_0}{\delta}} \cdot 10^5$. Hat man einen Anfangsstrom von $i_0 = 10^{-8}\,\mathrm{Amp./cm^2}$ bei einer Dicke δ von 1 cm, so wird $a \approx 10$, und die Zeitkonstante der Exponentialfunktion ist $^1/_{10}$ sec. Es können natürlich auch stark davon abweichende Werte auftreten. Zur Charakteristik des Stromabfalls kann dienen, daß der Faktor $\frac{4\,e^{at}}{(1+e^{at})^2}$ in der Stromgleichung für $at = 1{,}6$ auf $^1/_2$, für $at = 3{,}5$ auf $^1/_{10}$ und für $at = 5{,}8$ auf $^1/_{100}$ fällt.

Ein Mechanismus dieser Art kann also nur abfallenden Strom ergeben. Treten dazu noch wandernde diskrete Schichten, so ist es unter Umständen möglich, daß nach dem Einschalten z. B. zunächst ein Anwachsen des Stromes und dann nach einem Maximum wieder ein Abfallen eintritt.

3. Wechselspannung. Wird Wechselspannung an ein solches Dielektrikum gelegt, so ist nach S. 533 die Differentialgleichung

$$\frac{dv}{dt} + 2v\sqrt{\left(k\frac{U}{\delta} - v\right)\frac{kn}{2\Delta\delta}} = \frac{k}{\delta}\frac{dU}{dt},$$

wo U sinusförmig mit der Zeit verläuft, zu befriedigen. Man sieht schon aus dem Bau dieser komplizierten Differentialgleichung, daß hier die Wechselstromgrößen, wie Kapazitäten, Verlustwinkel usf., auch zeitabhängig sein werden.

4. Rückstrom bei Kurzschluß. Wird der Versuch nach einer gewissen Zeit abgebrochen, und die Probe dann kurzgeschlossen sich selbst überlassen, so erhält man Fig. 3. Der Feldverlauf bleibt erhalten, die gesamte

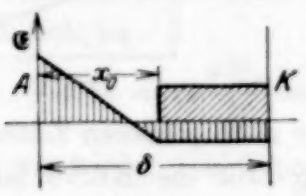


Fig. 3.

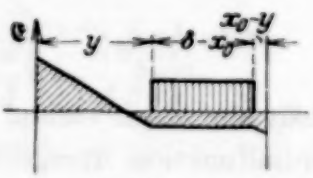


Fig. 4.

Spannung ist aber Null, die beweglichen Träger haben sich beim ersten Versuch bis zum Abstand x_0 von der Anode verschoben. Da die beweglichen Träger sich jetzt in einem negativen Feld befinden, wird eine Rückwanderung einsetzen, und nach einiger Zeit wird das Bild der Fig. 4 erreicht sein, wenn von der Kathode keine positiven Träger nachströmen, wobei die beweglichen

Träger den Abstand y von der Anode erreicht haben. Dann ist der Verlauf der Feldstärke von $x = 0$ bis $x = y$ $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_A - \frac{n x}{\Delta}$. Für $x = y$ bis $x = y + \delta - x_0$ ist $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_A - \frac{n y}{\Delta}$ und von $x = y + \delta - x_0$ bis $x = \delta$ ist $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_A - \frac{n}{\Delta}(x + x_0 - \delta)$. Speziell ist an der Kathode $x = \delta$, $\mathfrak{E}_K = \mathfrak{E}_A - \frac{n x_0}{\Delta}$. Aus der Bedingung $U = \int_0^\delta \mathfrak{E}\, dx$ ergibt sich

$$\mathfrak{E}_A = \frac{U}{\delta} + \frac{n}{\Delta}\left[\frac{x_0^2}{2\delta} + y\left(1 - \frac{x_0}{0}\right)\right]$$

und die Feldstärke im Bereich der beweglichen Schicht ($x = y$ bis $x = y + \delta - x_0$)

$$\mathfrak{E}_{\text{Sch.}} = \mathfrak{E}_A - \frac{y n}{\Delta} = \frac{U}{\delta} + \frac{n}{\Delta\,\delta} x_0\left(\frac{x_0}{2} - y\right) = \frac{v}{k}. \qquad \text{(A)}$$

Diese Feldstärke wird für $U = 0$ zu Null, wenn $y = x_0/2$ ist. Um die Strecke $x_0/2$ bewegt sich also die Ladung wieder gegen die Anode und bleibt dort stehen, wenn $U = 0$ ist. Zu Beginn der Bewegung $t = 0$ ist $y = x_0$ und

$$\mathfrak{E}_{\text{Sch.}} = \frac{U}{\delta} - \frac{n}{\Delta\,\delta}\frac{x_0^2}{2}$$

wie $\mathfrak{E}_k$ auf S. 533. Für $U = 0$ ist $\mathfrak{E}_{\text{Sch.}}$ natürlich negativ.

Um zur Differentialgleichung für die Geschwindigkeit zu kommen, differentiieren wir Gleichung (A), mit $\frac{dy}{dt} = v$ und erhalten

$$\frac{1}{k}\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{dU}{dt} - \frac{n x_0}{\Delta\,\delta} V.$$

Ist $\frac{dU}{dt} = 0$, so ist die Lösung $v = v_0 e^{-\lambda t}$, $\lambda = \frac{n k}{\Delta\,\delta} x_0$. Die Anfangsgeschwindigkeit v_0 ist

$$v_0 = \left(\frac{U}{\delta} - \frac{n x_0^2}{2\Delta\,\delta}\right)k \quad \text{bzw.} \quad -\frac{n x_0^2}{2\Delta\,\delta} k \text{ für } U = 0.$$

Also

$$v = -\frac{n x_0^2}{2\Delta\,\delta} k\, e^{-\lambda t}.$$

Sie verläuft nach einem einfachen Exponentialgesetz. Der Weg, den die Schicht zurücklegt, ist

$$s = \int_0^t v\, dt = \frac{v_0}{\lambda}\left[1 - e^{-\lambda t}\right] = -\frac{x_0}{2}(1 - e^{-\lambda t}).$$

Wie schon gezeigt, bewegt sich die Schicht um die Strecke $x_0/2$ zurück. Sie braucht aber dazu unendlich lange Zeit. Die Zeitkonstante der Bewegung ist $\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta\,\delta}{n\,k\,x_0}$. Je größer die Dicke des Dielektrikums ist und je weniger weit bis zur Kathode sich ursprünglich die Schicht verschoben hat, desto langsamer geht die Bewegung vor sich. Der Rückstrom, der auftritt, ist je Quadratzentimeter:

$$i = \Delta \frac{\partial \mathfrak{E}_A}{\partial t} = \frac{\Delta}{\delta}\frac{d\,U}{d\,t} + n\,v\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right),$$

$$\underline{i = -\frac{n^2\,x_0^2}{2\,\Delta\,\delta}\,k\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right)e^{-\lambda t}.}$$

Der auftretende Rückstrom hängt also von der Lage der beweglichen Teilchen bei Beginn des Kurzschlusses ab. Bei $x \approx \delta$ und $x \approx 0$ ist i sehr klein. Der größte Wert kommt für $x_0 = {}^2/_3\,\delta$ zustande und hat den Wert

$$\underline{i_m = -\frac{2}{27}\frac{n^2}{\Delta}\,\delta\,k\,e^{-\lambda t}.}$$

Das gesamte Stromintegral ist

$$\int_0^\infty i\,d\,t = -\frac{n^2\,x_0^2\,k}{2\,\Delta\,\delta\,\lambda}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right) = -n\,x_0 \cdot \left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right).$$

5. Rückspannung. Überläßt man nach kurzem Kurzschluß die Probe isoliert sich selbst, so bleibt bei dem weiteren Ausgleichsvorgang $\mathfrak{E}_A$ konstant. Da nun zu Beginn des Vorgangs $t = 0$ nach S. 532 bei $y = x_0$

$$\mathfrak{E}_A = \frac{U}{\delta} + \frac{n}{\Delta}\,x_0\left(1 - \frac{x_0}{2\,\delta}\right),$$

bleibt diese Feldstärke und auch $\mathfrak{E}_k$ unveränderlich. Bei vorherigem Kurzschluß ist U natürlich gleich Null zu setzen.

Die Feldstärke im Bereich der beweglichen Trägerschicht wird dann

$$\mathfrak{E}_{\text{Sch.}} = \mathfrak{E}_A - \frac{y\,n}{\Delta} = \frac{U}{\delta} + \frac{n}{\Delta}\,x_0\left(1 - \frac{x_0}{2\,\delta}\right) - \frac{y\,n}{\Delta} = \frac{v}{k}. \qquad \text{(B)}$$

Diese Feldstärke wird Null für

$$y = x_0\left(1 - \frac{x_0}{2\,\delta}\right).$$

An dieser Stelle bleibt die Schicht stehen. Sie legt also den Weg $x_0 - y = \frac{x_0^2}{2\,\delta}$ zurück, der um so größer ist, je mehr verschoben sie zu

Anfang war. Um den Geschwindigkeitsverlauf zu finden, wird Gleichung (B), nach t differenziert, $\frac{dy}{dt} = v$,

$$-\frac{n}{\Delta} v = \frac{1}{k}\frac{dv}{dt},$$

$$v = v_0 e^{-\lambda t}, \quad \lambda = \frac{nh}{\Delta},$$

$$v_0 = k\left[\frac{U}{\delta} - \frac{n x_0^2}{2\delta\Delta}\right] \text{ bzw. } -\frac{n x_0^2}{2\delta\Delta} k \text{ für } U = 0.$$

$$v = -\frac{n x_0^2}{2\delta\Delta} k e^{-\lambda t}.$$

Der zurückgelegte Weg ist

$$\int_0^\infty v\,dt = -\frac{n x_0^2}{2\delta\Delta} k \frac{1}{\lambda} = -\frac{x_0^2}{2\delta}$$

wie oben, und wird nach unendlich langer Zeit zurückgelegt. Der Abstand y ist zur Zeit t

$$y - x_0 = \int_0^t v\,dt = -\frac{n x_0^2 k}{2\delta\Delta\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) = -\frac{x_0^2}{2\delta}(1 - e^{-\lambda t}),$$

$$y = x_0 - \frac{x_0^2}{2\delta}(1 - e^{-\lambda t}).$$

und die Spannung zwischen den Elektroden nach S. 532

$$U = \mathfrak{E}_a \delta - \frac{n}{\Delta}\left[\frac{x_0^2}{2} + y(\delta - x_0)\right] = \frac{n}{\Delta}(\delta - x_0)(x_0 - y),$$

$$U = \frac{n}{2\Delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right) x_0^2 (1 - e^{-\lambda t}).$$

Die Rückspannung ist positiv, im gleichen Sinne wie die ursprüngliche, und steigt allmählich auf ihren Endwert

$$U_s = \frac{n}{2\Delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right) x_0^2,$$

der wieder von der Lage der Träger zu Beginn des Versuchs abhängig ist, und am größten wird für $x_0 = {}^2/_3\,\delta$, nämlich

$$U_{s_{max}} = \frac{2}{27} \cdot \frac{n\delta^2}{\Delta}.$$

6. Kommutierung des Spannung. Wird die Spannung, nachdem sie eine Zeitlang in einer Richtung gewirkt hat, plötzlich kommutiert, so tritt folgendes ein: Die ursprüngliche Kathode wird Anode, und umgekehrt. Die positive bewegliche Ladung liegt vor der Anode und bewegt sich gegen die Kathode.

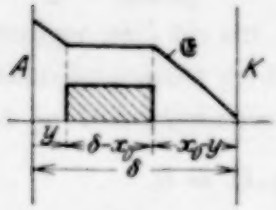


Fig. 5.

Wenn man zunächst annimmt, daß die beim ersten Versuch an die Kathode transportierten Träger diese nicht mehr verlassen können, so erhält man nach einiger Zeit ein Bild wie in Fig. 5. Die bewegliche Ladung hat die Länge $(\delta - x_0)$, wenn sie sich beim ersten Versuch um die Strecke x_0 verschob (s. Fig. 1). Sie hat sich um die Strecke y von der Anode zur Kathode verschoben.

Liegt am Dielektrikum die Spannung U, so ergibt die Bedingung $U = \int_0^\delta \mathfrak{E}\, dx$ für die Feldstärke an der Anode:

$$\mathfrak{E}_A = \frac{U}{\delta} + \frac{n}{\delta \Delta}\left[\frac{x_0^2}{2} + y(\delta - x_0)\right],$$

ferner für die Feldstärke in der Ionenwolke zwischen $x = y$ und $x = y + \delta - x_0$:

$$\mathfrak{E}_W = \mathfrak{E}_a - \frac{n y}{\Delta} = \frac{U}{\delta} + \frac{n}{\delta \Delta} x_0 \left(\frac{x_0}{2} - y\right)$$

und schließlich für die Feldstärke an der Kathode

$$\mathfrak{E}_k = \mathfrak{E}_A - \frac{n x_0}{\Delta} = \frac{U}{\delta} + \frac{n}{\Delta \delta}\left[x_0\left(\frac{x_0}{2} - \delta\right) + y(\delta - x_0)\right].$$

Diese Feldstärke kann auch negativ werden. Die Geschwindigkeit der Wolke ist

$$v = k\mathfrak{E}_W \quad \text{und} \quad v = \frac{dy}{dt}.$$

Bildet man $\frac{dv}{dt} = k\frac{d\mathfrak{E}_W}{dt}$, so ergibt sich für v

$$\frac{dv}{dt} + \frac{kn}{\delta \Delta} x_0 v = \frac{k}{\delta}\frac{dU}{dt}.$$

7. Gleichspannung $\left(\frac{dU}{dt} = 0\right)$, *wenn sich die Ionenwolke zwischen den Elektroden befindet.* Dann folgt

$$v = v_0 e^{-\lambda t} \qquad \lambda = \frac{kn}{\delta \Delta} x_0$$

und

$$v_0 = k\,\mathfrak{E}_{W_{y=0}} = \left(\frac{U}{\delta} + \frac{n x_0^2}{2\Delta\delta}\right)k.$$

Der Weg, den die Wolke zurücklegt, ist

$$y = \int_0^t v\,dt = \frac{v_0}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) = \left(\frac{U\Delta}{n x_0} + \frac{x_0}{2}\right)(1 - e^{-\lambda t}).$$

und für $t = \infty$ ist sie gerade bei jenem Abstand y von der Anode angekommen, wo $\mathfrak{E}_W = 0$ ist. Diese Gleichung beschreibt den ganzen Vorgang, wenn der vordere Rand der Wolke die Kathode nicht erreicht, d. h., wenn

$$U < \frac{n}{\Delta}\frac{x_0^2}{2}.$$

In diesem Fall bleibt die ganze Wolke bei der Bewegung innerhalb des Dielektrikums.

Erreicht hingegen der vordere Rand der Wolke zur Zeit T die Kathode, so tritt für $t > T$ ein Vorgang analog dem im Anfang dieser Arbeit beschriebenen ein, bei dem die Ladungsmenge der Wolke sich stetig vermindert. T ergibt sich aus

$$\left(\frac{U\Delta}{n x_0} + \frac{x_0}{2}\right)\left(1 - e^{-\lambda T}\right) = x_0$$

zu

$$T = \frac{\delta\Delta}{k n x_0}\ln\frac{\dfrac{U\Delta}{n x_0} + \dfrac{x_0}{2}}{\dfrac{U\Delta}{n x_0} - \dfrac{x_0}{2}}.$$

Der außen zufließende Strom ist

$$i = \Delta\frac{d\mathfrak{E}_a}{dt} = \Delta\left\{\frac{1}{\delta}\frac{dU}{dt} + \frac{n}{\delta\Delta}(\delta - x_0)v\right\},$$

also für Gleichspannung

$$i = \frac{n v}{\delta}(\delta - x_0) = n v_0 e^{-\lambda t}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right).$$

Man bekommt also einen exponentiell abklingenden Strom bis zur Zeit $t = T$. Außerdem ergibt sich durch die Kommutierung ein Sprung im absoluten Wert des Stromes. Die Gleichung für den Strom beim Kommutierungsvorgang und beim ursprünglichen Vorgang ist formal die gleiche. Wird bei der Stellung x_0 kommutiert, so ist der Sprung von i

proportional dem Sprung von v und dieser proportional dem Sprung von $\mathfrak{E}_W$. Nun ist für den ursprünglichen Vorgang (vgl. oben)

$$\mathfrak{E}_W = \frac{U}{\delta} - \frac{n x_0^2}{2 \Delta \delta}$$

und beim Beginn des Kommutierungsvorgangs (vgl. oben)

$$\mathfrak{E}_{W_{y=0}} = \frac{U}{\delta} + \frac{n x_0^2}{2 \Delta \delta}.$$

Die Feldstärke wächst plötzlich bei der Kommutierung und mit ihr der Strom. Der Stromsprung ist also

$$\underline{\Delta i = n \left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right) k \frac{n x_0^2}{\Delta \delta}.}$$

Umgekehrt ist bei einer nochmaligen Rückkommutierung in die ursprüngliche Feldrichtung ein Stromsprung im abnehmenden Sinne zu erwarten.

8. Wechselstrom, wenn sich die Ionenwolke zwischen den Elektroden befindet. Wird an ein Dielektrikum mit einer Ionenwolke im Innern Wechselspannung gelegt, so folgt aus der Differentialgleichung S. 536:

$$\frac{dv}{dt} + \frac{kn}{\delta \Delta} x_0 v = \frac{k}{\delta} \frac{dU}{dt}$$

mit $v \to \dot{v} e^{j\omega t}$ und $U \to \dot{U} e^{j\omega t}$,

$$\dot{v} = \frac{\frac{k}{\delta} j\omega \dot{U}}{j\omega + \frac{kn}{\delta \Delta} x_0}$$

und die Amplitude der Geschwindigkeit

$$|v| = |U| \frac{\frac{k}{\delta}}{\sqrt{1 + \left(\frac{kn x_0}{\delta n \omega}\right)^2}}.$$

Die Geschwindigkeit *steigt* mit der Frequenz bis zum Wert $U \frac{k}{\delta}$.

Die Schwingungsamplituden

$$\frac{|v|}{\omega} = \frac{\frac{k}{\delta} |U|}{\sqrt{\omega^2 + \left(\frac{kn}{\Delta \delta} x_0\right)^2}}$$

nehmen dagegen mit steigender Frequenz ab.

Der Strom wird nach S. 534

$$i = j\omega\,\dot{U}\left[\frac{\Delta}{\delta} + \frac{nk}{\delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right)\frac{\frac{kn}{\delta\,\Delta}\,x_0 - j\,\omega}{\omega^2 + \left(\frac{kn}{\delta\,\Delta}\,x_0\right)^2}\right].$$

Damit wird die mittlere Wirkleistung

$$N_w = \frac{1}{2}\,\Re\,(\dot{U}\,i_k) = \frac{U^2}{2}\,\frac{nk}{\delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right)\cdot\frac{1}{1 + \left(\frac{kn}{\Delta\,\delta\,\omega}\,x_0\right)^2}.$$

Sie wächst mit wachsender Frequenz bis zum Wert

$$N_w = \frac{U^2}{2}\,\frac{nk}{\delta}\left(1 - \frac{x_0}{v}\right).$$

Die Blindleistung ist

$$N_B = \frac{1}{2}\,\Im\,\mathfrak{m}\,(\dot{U}\cdot\dot{i}_k) = \omega\,\frac{U^2}{2}\left[\frac{\Delta}{\delta} + \frac{nk}{\delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right)\frac{\frac{kn}{\delta\,\Delta}\,x_0}{\omega^2 + \left(\frac{kn}{\delta\,\Delta}\,x_0\right)^2}\right],$$

und daraus folgt die „wirksame" Kapazität

$$C_w = \frac{\Delta}{\delta} + \frac{nk}{\delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right)\frac{\frac{kn}{\delta\,\Delta}\,x_0}{\omega^2 + \left(\frac{kn}{\delta\,\Delta}\,x_0\right)^2}.$$

Sie nimmt mit wachsender Frequenz ab. Bei sehr geringer Frequenz hat sie den Wert

$$C_w = \frac{\Delta}{\delta} + \frac{\Delta}{x_0}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right),$$

kann also bei kleinem x_0 recht groß werden und fällt mit wachsender Frequenz auf den geometrischen Wert Δ/δ. Das Diagramm des Vorgangs zeigt Fig. 6. Der Wirkleitwert des Dielektrikums ist

$$g = \frac{nk}{\delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right)\cdot\frac{1}{1 + \left(\frac{kn}{\omega\,\delta\,\Delta}\,x_0\right)^2}.$$

Er ist bei kleinen Frequenzen sehr hoch und fällt schließlich auf

$$g = \frac{nk}{\delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right)^2.$$

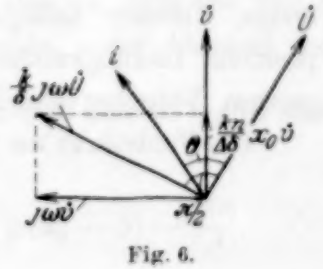


Fig. 6.

Der „Verlustfaktor" des Dielektrikums kann als

$$\operatorname{cotg}\Theta = \frac{g}{\omega C_w} = \frac{\frac{nk}{\delta}\left(1-\frac{x_0}{\delta}\right)\omega}{\frac{\Delta}{\delta}\left[\omega^2 + \left(\frac{kn}{\delta\Delta}x_0\right)^2\right] + \frac{nk}{\delta}\left(1-\frac{x_0}{\delta}\right)\omega^2}$$

dargestellt werden, denn dann ist

$$N_w = U^2\omega C_w \cdot \operatorname{cot}\Theta.$$

Neben dem reinen Wechselstromvorgang tritt noch ein abklingendes Gleichstromglied in Geschwindigkeit und Strom auf. D. h. die Ionenwolke führt gleichzeitig auch noch eine Translation aus und über den Wechselstrom lagert sich noch eine abklingende Gleichstromkomponente. Diese Erscheinungen klingen mit $e^{-\lambda t}$, $\lambda = \frac{kn}{\delta\Delta}x_0$, ab und können bei kleinem λ neben dem Wechselstromvorgang von Bedeutung werden. Im Zusammenhang damit kann der Schaltmoment des Wechselstromes, der die Größe der freien Schwingung bestimmt, von Wichtigkeit werden. Verschiebt sich die Ionenwolke so weit, daß sie eine der Elektroden erreicht und daß eine Abscheidung der Ionen eintritt, so muß auch der effektive Wechselstromvorgang zeitabhängig werden und Kapazität und Verlust werden Zeitfunktionen. Aber auch schon ohne Abscheidung von Ionen werden derartige Zeitabhängigkeiten eintreten, wenn zwischen Stromquelle und Dielektrikum irgendwelche Scheinwiderstände liegen.

9. Einfluß eines Anodenschicht auf den Rückstrom. Etwas anders verlaufen die Vorgänge, wenn beim ersten Versuch die zur Kathode gelangten positiven Ionen sich dort angelagert, sich aber nicht elektrisch entladen haben. Dann befindet sich beim Kommutierungsversuch an der Anode (der früheren Kathode) eine positiv geladene Schicht, die wieder in Bewegung geraten kann, mit der Flächendichte σ (s. Fig. 7). Stammt diese Schicht lediglich von positiven Ionen, die beim ersten Versuch anlagerten, so ist $\sigma = n x_0$. Außerdem ist noch die positive Ladungswolke von der Breite $(\delta - x_0)$ vorhanden und im ganzen Volumen gleichmäßig verteilt negative Ladung.

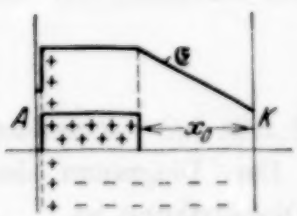


Fig. 7.

Die Feldstärke an der Anode rechts von der Schicht σ ist nach S. 533

$$\mathfrak{E}_{A_{y=0}} = \frac{U}{\delta} + \frac{n x_0^2}{2\Delta\delta}.$$

An der Schicht selbst findet ein Sprung der Feldstärke vom Betrage σ/Δ statt. Zwischen Schicht und Anodenmetall herrscht also das Feld

$$\mathfrak{E}_{a_{y=0}} - \frac{\sigma}{\Delta} \quad \text{und wenn } \sigma = n x_0, \quad \frac{U}{\delta} - \frac{n x_0}{\delta}\left(1 - \frac{x_0}{2\delta}\right).$$

Die mittlere Feldstärke, welche für die Bewegung der Schicht in Frage kommt, ist

$$\mathfrak{E}_{a_{y=0}} - \frac{\sigma}{2\Delta} \quad \text{bzw. für } \sigma = n x_0, \quad \frac{U}{\delta} - \frac{1}{2}\frac{n x_0}{\Delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right).$$

Die Schicht kann sich nur dann in Bewegung setzen, wenn

$$\mathfrak{E}_{a_{y=0}} > \frac{\sigma}{2\Delta} \quad \text{bzw.} \quad \frac{U}{\delta} > \frac{1}{2}\frac{n x_0}{\Delta}\left(1 - \frac{x_0}{\delta}\right).$$

Diese Abreißspannung für $\sigma = n x_0$ hängt von x_0 ab. Sie ist Null für $x_0 = 0$ und $x_0 = \delta$. Sie ist am größten für $x_0 = \frac{\delta}{2}$ und beträgt dann $\frac{1}{8}\frac{n\delta}{\Delta}$.

Ist die angelegte Spannung kleiner als die Abreißspannung, so wird sich zunächst nur die Ionenwolke in Bewegung setzen, die Schicht bleibt an der Anode liegen. Das entspricht dann dem Vorgang des vorhergehenden Abschnitts. Da aber während der Bewegung der Ionenwolke $\mathfrak{E}_a$ wächst (s. oben), kann dann in einem Stadium dieser Bewegung die Anodenschicht sich in Bewegung setzen und man erhält von da an einen anderen zeitlichen Verlauf als vorher.

Wir wollen hier zunächst annehmen, die angelegte Spannung sei so groß, daß gleich von vornherein eine Ablösung der Anodenschicht eintritt. Dann ist die Anfangsgeschwindigkeit der Schicht

$$V_0 = k\left(\mathfrak{E}_{a_{y=0}} - \frac{1}{2}\frac{\sigma}{\Delta}\right)$$

und die Anfangsgeschwindigkeit der Ionenwolke

$$v_0 = k\,\mathfrak{E}_{a_{y=0}}.$$

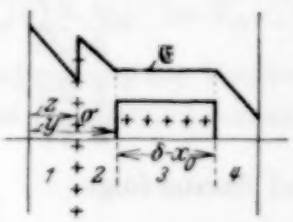


Fig. 8.

Die Schicht wird also hinter der Ionenwolke zurückbleiben und kann sie nie überholen.

Nach einiger Zeit der Bewegung werden wir also ein Bild wie Fig. 8 haben. z ist der Abstand der Schicht von der Anode, y der Abstand der Rückkante der Ionenwolke. Rechnet man $\int_0^\delta \mathfrak{E}\,dx = U$ aus, so ergibt sich die Feldstärke an der Anode zu

$$\mathfrak{E}_a = \frac{U}{\delta} - \frac{\sigma}{2\Delta}\left(\frac{\delta}{2} - z\right) + \frac{n}{2\Delta\delta}x_0^2 - \frac{n}{\Delta\delta}y(x_0 - \delta) - \frac{nz}{\Delta},$$

und die für die Bewegung maßgebende mittlere Feldstärke an der Schicht ist

$$\mathfrak{E}_a - \frac{n z}{\Delta} + \frac{1}{2}\frac{\sigma}{\Delta} = \frac{U}{\delta} - \frac{\sigma}{2\Delta} + z\left(\frac{\sigma}{2\Delta} - \frac{n}{\Delta}\right) - y\frac{n}{\Delta\delta}(x_0 - \delta) + \frac{n}{2x\delta}x_0^2 = \frac{V}{k},$$

wenn wir für die Schicht die gleiche Beweglichkeit voraussetzen wie für die Ionenwolke.

$$V = \frac{dz}{dt}.$$

Die Feldstärke im Bereich der Ionenwolke für $x = y$ bis $x = y + \delta - x_0$ ist

$$\mathfrak{E}_3 = \frac{U}{\delta} + \frac{\sigma}{\Delta\delta}z + \frac{n}{2\Delta\delta}x_0^2 - \frac{n}{\Delta\delta}y x_0 = \frac{v}{k},$$

$$v = \frac{dy}{dt}.$$

Differenziert man die Gleichung für V und v nach t, so entsteht

$$\frac{1}{k}\frac{dV}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{dU}{dt} + V\left(\frac{\sigma}{\Delta\delta} - \frac{n}{\Delta}\right) - v\frac{n}{\Delta\delta}(n_0 - \delta),$$

$$\frac{1}{k}\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{dU}{dt} + V\frac{\sigma}{\Delta\delta} - \frac{n}{\Delta\delta}x_0 v.$$

A. $\sigma = n x_0$.

Wenn die Flächenladung lediglich aus Raumladung besteht, die im ersten Versuch an der Kathode angelagert wurde, werden die Verhältnisse am einfachsten. Dann wird

$$\frac{1}{k}\frac{dV}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{dU}{dt} + \frac{n}{\Delta\delta}(x_0 - \delta)(V - v),$$

$$\frac{1}{k}\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{dU}{dt} + \frac{n x_0}{\Delta\delta}(V - v)$$

und daraus folgt

$$\frac{dV}{dt} - \frac{x_0 - \delta}{x_0}\frac{dv}{dt} = \frac{k}{x_0}\frac{dU}{dt}$$

oder

$$V - V_0 - \frac{x_0 - \delta}{x_0}(v - v_0) = \frac{k}{x_0}(U - U_0).$$

Nehmen wir Gleichspannung an, $U = U_0$, so wird

$$V - V_0 = \frac{x_0 - \delta}{x_0}(v - v_0),$$

da $x_0 < \delta$, bedeutet das, daß eine Geschwindigkeitszunahme der Schicht einer Geschwindigkeitsabnahme der Wolke entspricht und umgekehrt; die Summe der Geschwindigkeiten im allgemeinen Sinne bleibt erhalten.

Die Differentialgleichung für v, mit $\frac{dU}{dt} = 0$, wird dann

$$\frac{dv}{dt} + \frac{kn}{\Delta} v = \frac{k}{\delta} \frac{dU}{dt} + \frac{k n x_0}{\Delta \delta} \left(V_0 - \frac{x_0 - \delta}{x_0} v_0 \right)$$

und mit der Nebenbedingung

$$v = v_0 \text{ für } t = 0,$$

ist

$$v = v_0 + \frac{x_0}{\delta} (V_0 - v_0)(1 - e^{-\lambda t}),$$

und

$$V = V_0 + \frac{x_0 - \delta}{\delta} (V_0 - v_0)(1 - e^{-\lambda t}).$$

V und v streben beide mit wachsender Zeit dem gemeinsamen Wert $V_0 \frac{x_0}{\delta} + v_0 \frac{\delta - x_0}{\delta}$ zu, die Geschwindigkeiten suchen sich auszugleichen, die eine nimmt mit der Zeit zu, die andere ab.

Der zufließende Strom wird nach S. 534

$$i = \Delta \frac{d\mathfrak{E}_A}{dt} = \Delta \left\{ \frac{1}{\delta} \frac{dU}{dt} + \frac{\sigma}{\Delta \delta} V + \frac{n}{\Delta \delta} (\delta - x_0) v \right\}.$$

Ist $U = \text{const}$ und $\sigma = n x_0$, so wird

$$i = n v = n v_0 + \frac{n x_0}{\delta} (V_0 - v_0)(1 - e^{-\lambda t}).$$

Der Strom beginnt mit dem Wert $n v_0$, demselben Wert wie zu Beginn des ersten Versuchs (s. oben) und geht auf $n v_0 + \frac{n x_0}{\delta} (V_0 - v_0)$. Ist $V_0 < v_0$, so nimmt er mit der Zeit ab. Natürlich gilt die Beschreibung des Vorgangs nur so lange, bis die vordere Kante der Ionenwolke die Kathode erreicht hat, d. h. $y = x_0$ geworden ist.

B. $\sigma \neq n x_0$.

Ist die Flächendichte der Anodenschicht größer oder kleiner als die beim ersten Prozeß an die Kathode transportierte Ionenmenge, so ist die Lösung der Differentialgleichung S. 536 komplizierter. Die Differentialgleichung für v wird dann

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + \frac{k}{\Delta \delta} [n x_0 - \sigma + n \delta] \frac{dv}{dt} - \frac{n \delta}{(\Delta \delta)^2} k^2 v (\sigma - n x_0) = \frac{k}{\delta} \frac{d^2 U}{dt^2} + \frac{n k^2}{\Delta \delta} \frac{dU}{dt}.$$

Es treten jetzt zwei Exponentialfunktionen λ auf, die durch

$$\lambda = -\frac{k}{2\Delta\delta}(n\delta - \sigma') \pm \sqrt{\left(\frac{k}{2\Delta\delta}\right)^2 (n\delta - \sigma')^2 + \frac{n k^2}{\Delta^2 \delta}\sigma'},$$
$$\sigma' = \sigma - n x_0$$

bestimmt sind. Man sieht, daß für $\sigma' < 0$ beide λ negativ sind. Dagegen kann für $\sigma' > 0$ ein λ positiv werden. Dann wird

$$v = A e^{\lambda_1 t} + B e^{\lambda_2 t},$$

und

$$V = A\left(\lambda_1 \frac{\Delta\delta}{\sigma k} + \frac{n x_0}{\sigma}\right) e^{\lambda_1 t} + B\left(\lambda_2 \frac{\Delta\delta}{\sigma k} + \frac{n x_0}{\sigma}\right) e^{\lambda_2 t}$$

$$A = -\frac{v_0 (\lambda_2 \Delta\delta + n x_0 k) - V_0 \sigma k}{\Delta\delta(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

$$B = \frac{v_0 (\lambda_1 \Delta\delta + n x_0 k) - V_0 \sigma k}{\Delta\delta(\lambda_1 - \lambda_2)}.$$

Der zufließende Strom ist nach oben

$$i = \frac{\sigma}{\delta} V + \frac{n}{\delta}(\delta - x_0) v$$
$$= A e^{\lambda_1 t}\left(\lambda_1 \frac{\Delta}{k} + n\right) + B e^{\lambda_2 t}\left(\lambda_2 \frac{\Delta}{k} + n\right).$$

Er beginnt bei $t = 0$ mit dem Wert $i_0 = \frac{n v_0}{\delta}(\delta - x_0) + V_0 \frac{\sigma}{\delta}$. Der Wert von $\left(\frac{di}{dt}\right)_{t=0}$ ergibt sich als

$$\left(\frac{di}{dt}\right)_{t=0} = \frac{k\sigma'}{\Delta\delta^2} \cdot \{n v_0 (\delta - x_0) + V_0 \sigma\} = \frac{k\sigma'}{\Delta\delta} i_0.$$

Ist σ' positiv, so steigt der Strom mit der Zeit, ist σ' negativ, so fällt er.

10. Wechselspannung bei Vorhandensein einer wandernden dünnen Ladungsschicht. Streifen wir noch kurz das Wechselstromproblem, so ergeben sich die komplexen Geschwindigkeiten nach oben

$$\dot{v} = \dot{U} \frac{\frac{\omega k}{\delta}\left(-\omega + j\frac{n k}{\Delta}\right)}{-\omega^2 - \frac{n k^2 \sigma'}{\Delta^2 \delta} + j\omega \frac{k}{\Delta\delta}(n\delta - \sigma')}.$$

$$\dot{V} = \frac{\Delta\delta}{\sigma}\left\{v\left(j\frac{\omega}{k} + \frac{n x_0}{\Delta\delta}\right) - j\frac{\omega}{\delta}\dot{U}\right\}$$

und es wird der Wechselstrom

$$i = \Delta\, v\left(j\frac{\omega}{k} + \frac{n}{\Delta}\right) = \dot{U}\,\Delta\,\frac{\frac{k^2\omega}{\delta}\left[j\left(\frac{n^2}{\Delta^2} - \frac{\omega^2}{k^2}\right) - 2\frac{\omega\, n}{k\Delta}\right]}{-\omega^2 - \frac{n\,k^2\,\sigma'}{\Delta^2\,\delta} + j\,\omega\,\frac{k}{\Delta\,\delta}(n\,\delta - \sigma')}.$$

$$i = \dot{U}\,\frac{\Delta}{\delta}\,\omega\,\frac{-2\frac{\omega\,k\,n}{\Delta} + j\left(\frac{n^2\,k^2}{\Delta^2} - \omega^2\right)}{-\omega^2 - \frac{n\,k^2\,\sigma'}{\Delta^2\,\delta} + j\,\omega\,\frac{k}{\Delta\,\delta}(n\,\delta - \sigma')}.$$

Für sehr hohe Frequenz wird $i = j\,\dot{U}\,\frac{\Delta}{\delta}\,\omega$ gleich dem geometrischen Ladestrom, für sehr niedere Frequenz wird $i = -j\,\dot{U}\,\Delta\,\frac{n}{\sigma'}\cdot\omega$. Beim Übergang von hohen zu niederen Frequenzen dreht sich der Strom in der Phase von 90° Voreilung zu 90° Nacheilung. Dazwischen muß ein Resonanzgebiet liegen. Aus diesen Gründen muß der Verlust bei einer bestimmten Frequenz ein Maximum haben und die wirksame Kapazität muß frequenzabhängig sein.

Über Umwandlungen von festen Metallphasen[1]).

IV. Kinetische Kurven eines Ausscheidungsvorgangs.

Von **U. Dehlinger** in Stuttgart.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1932.)

Es wird ein System von Differentialgleichungen aufgestellt, durch deren Integration alle bei Al_2Zn_3 gefundenen und für die Aushärtung (Vergütung) charakteristischen Widerstandseffekte dargestellt werden können.

W. Fraenkel, H. Scheuer und H. Meyer[2]) haben in einer sorgfältigen Untersuchung den zeitlichen Verlauf des elektrischen Widerstandes bei der isothermen Ausscheidung einer Komponente aus dem Mischkristall[3]) der Zusammensetzung Al_2Zn_3 gemessen. Bei niederen Temperaturen finden sie Kurven mit einem Maximum des Widerstandes (sogenannter anormaler Widerstandsanstieg), welches wie bei allen Ausscheidungsvorgängen einem technisch wichtigen Maximum der Härte parallel geht; bei höheren Temperaturen fällt der Widerstand mit der Zeit gleichmäßig ab, so wie es bei einem nicht mit Komplikationen verbundenen Übergang aus dem Mischkristall in ein heterogenes Gemenge zu erwarten ist, bei zwischenliegenden Temperaturen haben die Kurven einen Übergangstyp. Insbesondere fanden sie, als sie während der Umwandlung von einer zur anderen Temperatur übergingen, daß der zu einer Temperatur gehörige Kurventyp sich immer wieder einstellt, auch wenn die Reaktion bei anderer Temperatur schon weitgehend fortgeschritten war.

In der vorhergehenden Arbeit III hat der Verfasser das gegenseitige Verhältnis der bei der Reaktion Austenit—Perlit gefundenen zwei Umwandlungstypen[4]) thermodynamisch gedeutet. Es ergab sich dabei die experimentell bekannte Tatsache, daß der über den Martensit führende Umwandlungstypus erst unterhalb einer scharf bestimmten Temperatur, der Martensit- oder Hysteresetemperatur, einsetzen kann, hier aber in

[1]) I: ZS. f. Phys. **64**, 359, 1930; II: ebenda **68**, 535, 1931; III: ebenda **74**, 267, 1932.

[2]) W. Fraenkel u. H. Scheuer, ZS. f. Metallkde. **14**, 49, 1922; Naturwissenschaften **12**, 145, 1924; H. Meyer, ZS. f. Phys. **76**, 268, 1932.

[3]) Siehe dazu M. v. Schwarz u. O. Summa, Metallwirtsch. **27**, 369, 1932.

[4]) Nach den Untersuchungen von Wever und Engel, Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforschung **12**, 93, 1930 hat man bei reinem Kohlenstoffstahl keine Veranlassung, mehr als zwei Umwandlungstypen anzunehmen. Die von Wever, Lange u. Jellinghaus, ebenda **14**, 71, 85, 1932 bei Anwesenheit von einigen Prozenten Cr und Ni gefundene weitere Aufspaltung der bei höherer Temperatur vorherrschenden Umwandlungsart in zwei Typen scheint wesentlich mit diesen Beimengungen zusammenzuhängen.

voller Stärke sich ausbildet. Wenn man dies ein *vollständiges* „Gleichgewicht" zwischen zwei Umwandlungstypen nennen könnte, so wäre der vorliegende Fall als *unvollständiges* „Gleichgewicht" zu bezeichnen. Dies drückt sich bei der kinetischen Rechnung so aus, daß man nach III. im ersten Fall sämtliche durchlaufenen Zwischenzustände als Funktion *einer* unabhängigen Variablen (z. B. der Kohlenstoffkonzentration oder bei Au—Cu des Fehlordnungsgrades) darstellen kann, im vorliegenden Fall aber zwei Unabhängige dafür braucht.

Als die eine dieser Variabeln (α) kann natürlich die Gesamtkonzentration der gelösten Atome A im Mischkristall $A + B$ gemittelt über das ganze kohärente Gitter genommen werden. Wenn sich α verkleinert, wenn also Atome aus dem Gitterverband vollständig austreten, was an einer Veränderung der Gitterkonstanten wahrnehmbar wird, so sprechen wir von Ausscheidung. Um die zweite davon unabhängige Variable festzulegen, gehen wir aus von den Untersuchungen von Hengstenberg und Wassermann[1]) am vergüteten Zustand von Duralumin. Sie fanden in diesem Zustand erstens noch keine merkliche Gitterkonstantenänderung, also noch keine merkliche Ausscheidung, zweitens eine Intensitätszunahme der Röntgenlinien, die sie durch eine Sammlung[2]) der gelösten Atome an einzelnen Stellen des Gitters deuten[3]). Als einfachsten Fall einer solchen Sammlung nehmen wir im folgenden an, daß die gelösten Atome während des Verlaufs der Reaktion sich zum Teil — an beliebigen Gitterpunkten — zu *Paaren* zusammenschließen, und bezeichnen mit β die Konzentration dieser Paare von Atomen A, so daß stets $\beta < 2\alpha$ sein muß. Durch die Annahme einer Sammlung zu größeren Komplexen würden die folgenden Rechnungen nicht wesentlich geändert werden; immerhin wäre mit dem Auftreten einer Inkubationszeit zu rechnen.

Die freie Energie des Systems wird nun

$$F = U_\alpha \alpha - U_\beta \beta + (\alpha - \beta) RT \ln(\alpha - \beta) + (1 - \alpha + \beta) RT \ln(1 - \alpha + \beta). \quad (1)$$

[1]) J. Hengstenberg u. G. Wassermann, ZS. f. Metallkde. **23**, 114, 1930.

[2]) Der häufig dafür gebrauchte Ausdruck „Vorgang in homogener Phase" ist unzweckmäßig, da die Konzentrationsverteilung im Gitter dabei oft inhomogen wird.

[3]) Die nur kurz angedeutete Rechnung von Hengstenberg und Wassermann betrachtet die gesammelten Atome als optisch inkohärent mit dem übrigen Gitter, was wohl in Widerspruch mit der durch die Konstanz der Gitterdimensionen bewiesenen dynamischen Kohärenz dieser Atome steht und auch zu Mißverständnissen über den Begriff der Ausscheidung geführt hat. In einer späteren Mitteilung wird der Verfasser zeigen, daß unter der Annahme optischer Kohärenz aller Atome ein Gitter mit inhomogener Konzentrationsverteilung gerade die experimentell gefundenen Effekte ergibt.

Dabei ist U_α die beim Übergang eines Atoms A aus dem Elementargitter ins Mischkristallgitter zu leistende Arbeit, pro Mol gerechnet, U_β die beim Zusammenschluß zweier A-Atome zu einem Paar freiwerdende Arbeit. Da man den Energieverhältnissen nach die Sammlung zu Komplexen als Zwischenstufe für die vollständige Ausscheidung betrachten kann, so ist

$$U_\alpha > U_\beta > 0.$$

Die Größe $(\alpha - \beta)$ bedeutet die Konzentration aller regellos verteilten Einzelkomplexe im Gitter, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur.

In Erweiterung der in III aufgestellten Differentialgleichung (1) ist für die Geschwindigkeit der Umwandlung anzusetzen:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -A_1 e^{-\frac{C}{T}} \frac{\partial F}{\partial \alpha}; \quad \frac{\partial \beta}{\partial t} = -A_2 e^{-\frac{C}{T}} \frac{\partial F}{\partial \beta}. \tag{2}$$

Dabei bedeutet $A_1 e^{-\frac{C}{T}}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgendein A-Atom des Gitters in der Zeiteinheit infolge von Diffusionssprüngen an die Korngrenzen bzw. an andere Stellen gelangt, an welchen es das Gitter verlassen kann, $A_2 e^{-\frac{C}{T}}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein A-Atom infolge von Diffusionssprüngen in unmittelbare Nachbarschaft eines anderen A-Atoms gelangt. Dieselbe Wahrscheinlichkeit besteht für Sprünge in entgegengesetzter Richtung, erst durch den Faktor $-\partial F/\partial \alpha$ werden die zu einer Verminderung der freien Energie führenden Sprünge bevorzugt. Die Größen $A e^{-\frac{C}{T}}$ sind komplizierter als die entsprechende bei der Gold-Kupferumwandlung, die die Wahrscheinlichkeit nur eines einzelnen Sprunges bedeutete. Insbesondere wird A_1 im allgemeinen mit zunehmender Korngröße wachsen, A_2 mit zunehmender Konzentration. C ist proportional der bei den Diffusionssprüngen zu überschreitenden Energieschwelle, die ja für beide Arten von Sprüngen dieselbe ist.

Wir verzichten vorläufig auf eine weitere Behandlung der Größen A_1 und A_2 und behandeln den mathematisch einfachsten Fall $A_1 = A_2 = A$, was, wie die Ergebnisse zeigen, bei den technisch wichtigsten Ausscheidungsvorgängen in vielkristallinem Haufwerk meist annähernd erfüllt zu sein scheint. Dann wird

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= A e^{-\frac{C}{T}} [-U_\alpha - RT \ln (\alpha - \beta)], \\ \frac{\partial \beta}{\partial t} &= A e^{-\frac{C}{T}} [U_\beta + RT \ln (\alpha - \beta)]. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Für $t = 0$ ist $\alpha = \alpha_0$ und $\beta = 0$. Da der Logarithmus immer negativ ist, wächst α für $T > T_u = U_\alpha / - R \ln \alpha_0$ mit der Zeit, bei niederen Temperaturen nimmt es ab, wie es sein muß; T_u ist die Gleichgewichtstemperatur des Mischkristalls der Konzentration α_0 mit der reinen Komponente A. Dagegen wächst β, solange $T < T_h = U_\beta / - R \ln \alpha_0$ ist, wobei $T_u > T_h$. Der über einen Zusammenschluß der A-Atome zu Paaren führende Umwandlungstyp kann also erst unterhalb der Temperatur T_h einsetzen. Negative Werte von β sind unmöglich; oberhalb T_h werden also unsere Gleichungen ungültig und sind durch die eine Gleichung

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A e^{-\frac{C}{T}} (- U_\alpha - R T \ln \alpha) \tag{4}$$

zu ersetzen. Dasselbe tritt ein, wenn während der Umwandlung $\beta = 0$ und $\partial \beta / \partial t < 0$, also nach (3) $- R \ln \alpha > U_\beta / T$ wird. Wertepaare von T und α oberhalb der Kurve

$$U_\beta + R T \ln \alpha = 0 \tag{5}$$

ergeben also einen Umwandlungsverlauf ohne Sammlung der Atome; für Wertepaare unterhalb der Kurve (5) tritt solange eine Sammlung der Atome ein, bis die Kurve überschritten ist. Diese Kurve ersetzt hier die während der Umwandlung unveränderliche Hysteresetemperatur im Fall des Au—Cu und des Martensits.

Um die experimentell beobachtete Zeitabhängigkeit des Widerstandes zu erhalten, integrieren wir die beiden Differentialgleichungen bei konstanter Temperatur. Es wird

$$\frac{\partial (\alpha + \beta)}{\partial t} = - A e^{-\frac{C}{T}} (U_\alpha - U_\beta), \tag{6}$$

also

$$\alpha + \beta = \alpha_0 - A e^{-\frac{C}{T}} (U_\alpha - U_\beta)\, t. \tag{7}$$

Weiter

$$\frac{\partial (\alpha - \beta)}{\partial t} = - A e^{-\frac{C}{T}} [U_\alpha + U_\beta + 2 R T \ln (\alpha - \beta)]. \tag{8}$$

Die letztere Gleichung integriert man am einfachsten graphisch. Es ergibt sich eine gleichmäßig asymptotisch in den Endwert

$$\alpha - \beta = e - \frac{U_\alpha + U_\beta}{3 R T} \tag{9}$$

auslaufende Kurve. Dieser wird mit steigender Temperatur größer, die durch (8) bestimmte Anfangsneigung der Kurve kleiner. In Fig. 1 und 2 sind die Verhältnisse bei einer tieferen und einer höheren Temperatur

gezeichnet, abgesehen von dem Faktor $A\,e^{-\frac{c}{T}}$, durch den nur der Abszissenmaßstab der ganzen Figur geändert wird. Weiterhin ist der Verlauf von α und β eingezeichnet. Wie man sieht, fällt α allmählich ab, während β ein Maximum erreicht und dann zu Null geht. Von da ab bleibt β Null, während α nach (4), das genau in der Art wie $(\alpha - \beta)$ verläuft, langsam abfällt. In

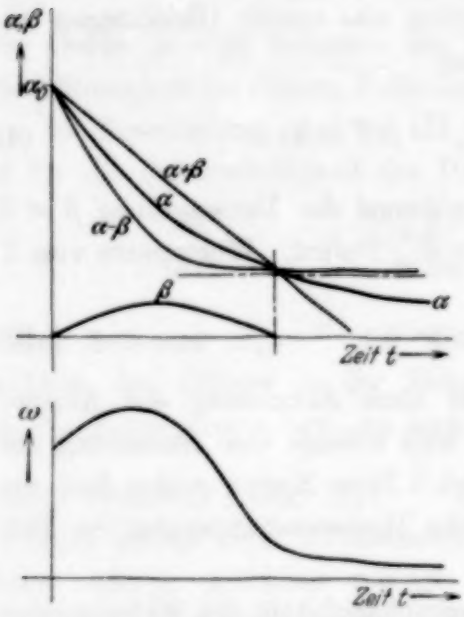


Fig. 1. Verlauf der Konzentrationen und des Zusatzwiderstands bei niederer Temperatur.

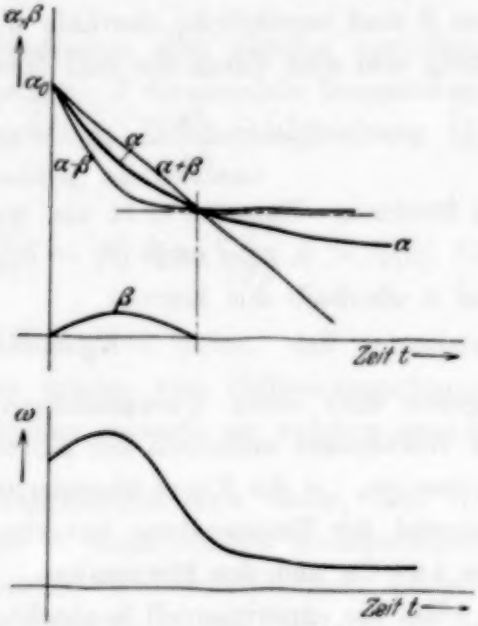


Fig. 2. Dasselbe bei höherer Temperatur.

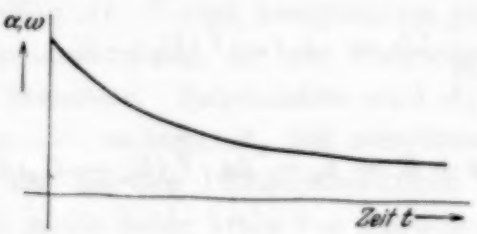


Fig. 3. Verlauf oberhalb der Hysteresetemperatur.

Fig. 3 ist der Verlauf einer Kurve nach (4) oberhalb der Temperatur T_h gezeichnet, bei der β überhaupt Null bleibt.

Den durch die mit der Konzentration α regellos eingelagerten A-Atome verursachten elektrischen Zusatzwiderstand setzen wir, wie üblich, zu $w_1\alpha$ an, wobei w_1 temperaturunabhängig ist. Außerdem nehmen wir an, daß die durch die Anordnung der A-Atome zu Paaren hervorgerufene molekulare Gitterverzerrung einen weiteren Zusatzwiderstand $w_2\beta$ mit sich

bringt[1]), und daß $w_2 > w_1$ ist. In Fig. 1, 2, 3 sind die sich daraus ergebenden Widerstandskurven, die durchaus den Typus und die Temperaturabhängigkeit der experimentell beobachteten haben, eingezeichnet.

Es sollen nun die verschiedenen, von H. Meyer (l. c.) beim Übergang zu anderen Temperaturen während der Reaktion gefundenen Effekte aus den Differentialgleichungen abgeleitet werden. Es ist dies

1. das „Tauchen": Das Material wird während der Umwandlung so kurze Zeit auf höhere oder tiefere Temperaturen gebracht, daß sich während dieser Zeit die erreichte Atomordnung nicht merklich verändern kann; bei niederen Temperaturen kann dies natürlich wesentlich länger dauern als bei hohen. Es bleibt dann, wie das Experiment bestätigt, der durch die vorher erreichten Werte von α und β bestimmte Zusatzwiderstand bestehen. Die von Fraenkel, Wachsmuth und Meyer[2]) gefundene Änderung des Temperaturkoeffizienten des Grundwiderstandes beim Zerfall von Al_2Zn_3 ist in unserer Rechnung nicht berücksichtigt und hier unwesentlich.

2. Der „Zusammenbruch des im kalten Bad entwickelten Widerstandsanstieges": Der beim kurzzeitigen „Tauchen" auf höhere Temperatur merkbar erhöhte Widerstand geht beim längeren Halten auf dieser Temperatur schnell zurück und läuft in die normale, für diese Temperatur geltende Widerstandskurve ein. Die Integration der Differentialgleichungen für diesen Fall ist in Fig. 4 durchgeführt. Von $t = t_a$ ab haben wir in (8) die erhöhte Temperatur einzusetzen; dadurch wird der Endwert (9), dem $(\alpha - \beta)$ zustrebt, erhöht und zwar wird er höher als der bei t_a erreichte Wert von $(\alpha - \beta)$, so daß die Kurve jetzt dem Endwert von *unten* her zustrebt. Sie schneidet sehr bald die Kurve für $(\alpha + \beta)$ und wird von da ab ungültig. Wie man aus Fig. 4 sieht, werden die experimentellen Verhältnisse richtig wiedergegeben.

3. „Wiederholter Anstieg des Widerstandes bei wiederholtem Zurückgehen auf tiefe Temperaturen": In Fig. 4 wurde von $t = t_b$ ab die Integration wieder für dieselbe Temperatur durchgeführt, die vor $t = t_a$ angenommen war. Es ergibt sich ohne weiteres ein neues, etwas kleineres Maximum von β.

---

[1]) Auch die Härtesteigerung wird bei der Sammlung zu Paaren besonders groß sein, da nach den Erfahrungen bei Au—Cu (U. Dehlinger, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 347, 1931) gerade Schubspannungen im Gitter härtend wirken, die hier größer sind als bei der Sammlung zu kugelförmigen Komplexen.

[2]) W. Fraenkel u. E. Wachsmuth, ZS. f. Metallkde. **22**, 167, 1930; H. Meyer, l. c.

4. „Zusätzlicher Anstieg bei tiefen Temperaturen", auch wenn schon bei höherer Temperatur ein Maximum überschritten ist: In Fig. 5 wurde von $t = t_c$ ab die Gleichung (8) für eine tiefere Temperatur T integriert; sie nähert sich infolgedessen einem tieferliegenden Endwert (9). Wie man aus der Figur sieht, erhält man einen weiteren Anstieg der Größe β und im allgemeinen ein höheres Maximum.

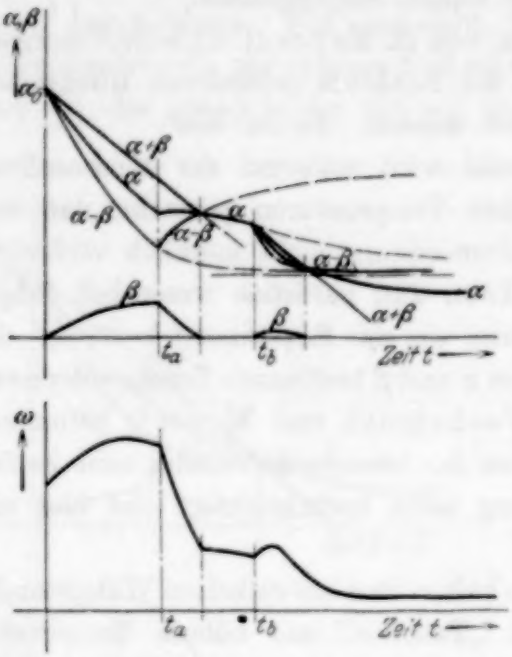


Fig. 4. Bei t_a Übergang zu höherer Temperatur, bei t_b Rückkehr zur ursprünglichen Temperatur.

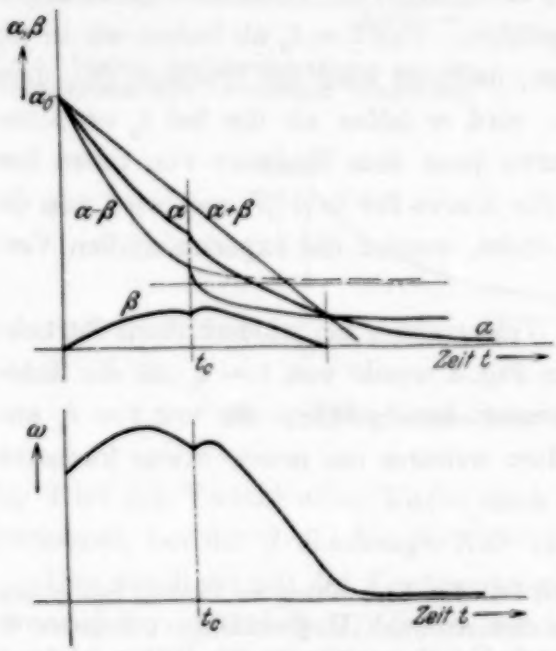


Fig. 5. Bei t_c Übergang zu tieferer Temperatur.

Ist unsere Voraussetzung $A_1 = A_2$ nicht erfüllt, sondern ist $A_1 \ll A_2$, geht also die Ausscheidung wesentlich langsamer vor sich als die Sammlung, was besonders bei großen Körnern zu erwarten ist, so wird zwar der Anstieg von β annähernd unverändert sein, nicht aber der Wiederabfall. Im übrigen macht sich in diesem Falle eine weitere, weiter unten zu besprechende Vernachlässigung noch stärker bemerkbar.

Ist $A_1 \gg A_2$, was bei sehr kleinen Körnern und verformtem Material zutreffen wird, so fällt die Kurve für $(\alpha + \beta)$ steiler ab als in unserem Fall. Das Maximum von β wird früher erreicht, ist aber nicht mehr so hoch wie bisher. Dies entspricht einer allgemeinen Erfahrung bei vergütbaren Legierungen[1]).

[1]) W. Fraenkel, ZS. f. Metallkde. **23**, 172, 1931.

Wenn auch für unsere Rechnung keine speziellen Vorstellungen über den Austritt der Atome aus dem Gitter notwendig waren, so enthalten sie doch eine Voraussetzung darüber: Es dürften nicht infolge der Ausscheidung merkbare Konzentrationsunterschiede innerhalb des Gitters auftreten, weil sonst der Ansatz für die Entropie in Abhängigkeit von α ungültig wird. Es müssen also die im Innern des Korns befindlichen gelösten Atome annähernd ebenso schnell austreten können wie die an seinem Rand liegenden. Diese Voraussetzung ist für große, unversehrte Kristalle sicher unrichtig, Tatsächlich wurden Konzentrationsunterschiede zwischen dem Innern und dem Rand solch großer Kristalle während der Ausscheidung durch Beobachtung im polarisierten Licht auch gefunden[1]). Thermodynamisch führt dies aber zu einer Hysterese auch für die Veränderung von α, und zur Einführung einer weiteren, unabhängigen Variablen. Dem entspricht das Ergebnis von noch unveröffentlichten Versuchen, die P. Wiest an silberhaltigen Kupfereinkristallen auf Veranlassung des Verfassers angestellt hat: Bei der Ausscheidung des Silbers traten hier hintereinander drei Maxima der Brinellhärte auf, während bei vielkristallinem Material nur ein solches gefunden wurde.

Herrn Prof. Glocker danke ich für seinen freundlichen Rat bei dieser Arbeit.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

[1]) M. v. Schwarz, ZS. f. Metallkde. **24**, 97, 1932.

Was ist das anomale Verhalten der Permeabilität bei Hochfrequenz?

Von **W. Arkadiew** in Moskau.

(Eingegangen am 10. Oktober 1932.)

Man soll unter dem normalen und anomalen Verhalten der Permeabilität bei Hochfrequenz ihre Abnahme bzw. Zunahme zu höheren Frequenzen verstehen. Von diesem Standpunkt aus wurde die Formulierung der Ergebnisse einiger Forscher betrachtet. Das neuere Beobachtungsmaterial von Wait stellt weder normales noch anomales Verhalten der Permeabilität bei Hochfrequenz fest.

Es erwies sich zweckmäßig, die Frequenzabhängigkeit der verschiedenen Koeffizienten, die das Verhalten der Materie im elektromagnetischen Felde darstellen, vom Standpunkte der Optik zu betrachten und als Spektren zu bezeichnen. In diesem Sinne spricht man von dem Spektrum des Brechungsexponenten, des dielektrischen Koeffizienten, der magnetischen Permeabilität, des elektrischen Widerstandes usw. Bei graphischer Darstellung erhält man eine spektrale Kennlinie, deren jede Neigung als ein spektrales Dispersiongebiet oder eine Grenze der Absorptionsbande betrachtet werden kann.

Man unterscheidet die normale und anomale Neigung der spektralen Kennlinien, die man als ein besonderes Verhalten der Materie verzeichnet.

In dem Gebiete des Magnetismus hat man schon längst eine Abnahme der Permeabilität des Stoffes (abgesehen von dem Einfluß der Wirbelströme, die die Permeabilität scheinbar vermindern) bei Erhöhung der Frequenz gesucht, was man als Folge der magnetischen Viskosität oder der magnetischen Nachwirkung erwarten konnte.

Wir finden nun hierfür in der Literatur viele Bestätigungen in dem sehr großen Wellenintervall von $\lambda = \infty$ bis zu einigen Metern.

Die Unabhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz oder ihre Abnahme bei höheren Frequenzen muß man als ein normales Verhalten bezeichnen (normale Neigung der spektralen Kennlinie); im Gegensatz dazu müssen wir jede Zunahme der wahren Permeabilität des Stoffes nach höheren Frequenzen als eine damit unvereinbar betrachten und deshalb als ein *anomales* Verhalten bezeichnen. Jedes Maximum und Minimum

muß man, falls es zutage tritt, als einen speziellen Fall der Anomalie betrachten, da jedes derselben mit einer Zunahme der Permeabilität bei steigender Frequenz verbunden ist.

In der Optik versteht man aus historischen Gründen unter der normalen Dispersion des Lichtes die Zunahme des Brechungsexponenten nach kürzeren Wellen, „weil man sehr lange keine andere Dispersion kannte"[1]). Man hält darum diese Benennung für eine zufällige und unzweckmäßige.

Ich will vom obigen Standpunkte aus den Artikel des Herrn Wait[2]) besprechen, den er betreffs Punkt 5 des § 6 meiner letzten Arbeit[3]) veröffentlicht hat und dessen Darstellungsart zu Mißdeutungen führen könnte.

Wait schreibt, daß er das Nichtvorhandensein der Permeabilitätsanomalie bei seinen Messungen im Bereiche der Wellenlänge von 100 m nachgewiesen hat: „Sie zeigten zum erstenmal, daß es in diesem Gebiet keine Anomalie gibt". Vom richtigen Standpunkte aus kann man das keineswegs sagen, da seine[4]) Beobachtungen keine bestimmte Antwort darauf geben. Infolge der Wirbelströme muß die effektive Permeabilität μ_1 immer nach kürzeren Wellen fallen, falls die Stoffpermeabilität μ keine Anomalie aufweist. In Wirklichkeit nahm aber μ_1 in einer Kurve, die Wait in der ersten Mitteilung von 1927 besonders hervorhebt, nach längeren Wellen deutlich ab (von 8,47 bis 6,68); in den Resultaten, die er nun in seiner deutschen Mitteilung angibt, nimmt, wie er es selbst anerkennt, die μ_1 proportionale Größe $\Delta C/(C_0 + K_n)$ nach längeren Wellen auf einigen Kurven zu, auf den anderen ab. D. h. daß die Permeabilität μ manchmal bei seinen Versuchen nach kürzeren Wellen zunahm. Darum ist jeder zu fragen berechtigt, wie lange dieser Anstieg dauert und ob μ ein Maximum erreichen wird, um nachher zu dem normalen Abfall bei noch kürzeren Wellen überzugehen.

Die von mir konstruierten allgemeinen theoretischen Kurven für den Hauteffekt in Drähten gestatten die Wirkung der Wirbelströme zu eliminieren und aus μ_1 die Werte von μ zu berechnen. Um meine Rechnungsmethode durch ein Zahlenbeispiel zu illustrieren, habe ich die Waitschen Werte benutzt. Die negative Schlußfolgerung in bezug auf die Richtigkeit der

---

[1]) D. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes, S. 51. Berlin 1913. Vgl. auch R. Wood, Phys. Opt. S. 113, New York 1911; M. Planck, Einführung in die theoretische Optik, S. 157. Leipzig 1927.

[2]) G. R. Wait, ZS. f. Phys. **77**, 695, 1932.

[3]) W. Arkadiew, ebenda **74**, 396, 1932.

[4]) G. R. Wait, Phys. Rev. **29**, 566, 1927.

Waitschen Werte μ_1 (μ fiel von 32,5 bis 13 nach längeren Wellen ab und betrug sehr kleine Werte) fand eine Bestätigung in dem Material, welches Wait nun in seinem neuen Artikel aufführt, Fig. 2 und 3. Wait hat in einem Diagramm die von ihm erhaltenen Werte μ_1 den von Wwedensky und Theodortschik im Jahre 1922 erhaltenen Werten μ gegenübergestellt.

Er macht darauf aufmerksam, daß ich bei der Benutzung seiner Beobachtungen für das besprochene Zahlenbeispiel ihre Beziehung zu denjenigen von Wwedensky und Theodortschik nicht erwähnt habe.

Ich hatte keine Veranlassung, das in meiner letzten Arbeit zu tun, da sie nicht den wahren magnetischen Spektren, sondern der Berechnung der magnetischen Permeabilität von Drähten gewidmet war. Das erwähnte Diagramm (nun Fig. 1 der deutschen Mitteilung von Wait) ist von mir schon im Jahre 1928 in einer russischen Zeitschrift[1]) vollständig reproduziert worden. Alle seine Besonderheiten (Zusammenstellung von ungleichartigen Größen μ_1 und μ, ein unnatürlich aufgehobener Koordinatenanfang bei verschiedenem relativen Wert des Maßstabes u. a.) wurden damals kritisch besprochen. Schon dort[1]) wurden die Waitschen Werte auf die Wirbelströme hin bedingungsweise korrigiert, ohne aber dabei die Rechnungsmethode anzugeben. In meiner letzten Arbeit[2]) ist nun diese Rechnungsmethode ausführlich dargestellt.

Das in dem Waitschen Diagramm dargestellte Resultat kann man auch so auffassen, daß Wait statt der schmalen anomalen Bande von Wwedensky und Theodortschik eine sehr breite intensive anomale Bande beobachtet hat, deren Grenzen man sogar nicht vorauszusehen vermag[3]). Obwohl die breite Bande, normale oder anomale, der Gesamtheit des damaligen Beobachtungsmaterials nicht widersprach, da die Beobachter in verschiedenen Ländern damals ganz verschiedene magnetische Spektren beobachteten, entzogen jedoch die zu kleinen Werte von μ_1 und μ seiner Arbeit die Überzeugungskraft. Bisher verfügten wir noch über ein sehr geringes, zum Teil etwas widersprechendes Beobachtungsmaterial für magnetische Spektren, aber die Gesamtheit desselben spricht eher für ein normales Verhalten der Permeabilität in diesem Gebiete, d. h. für den Abfall von μ nach den kürzeren Wellen. Außer den Arbeiten von Wait,

[1]) W. Arkadiew, Fortschr. d. phys. Wiss. **8**, 194, 1928 (Russisch).
[2]) Derselbe, ZS. f. Phys. **74**, 396, 1932.
[3]) Fortschr. d. phys. Wiss., a. a. O. Fig. 9, „Das in Wirklichkeit von Wait erhaltene Spektrum".

Brieckwedde und Hall, von Malov, Strutt, Volkova und Uryson verfügen wir noch über die Angaben der Prüfung der Moskauer Drähte durch Herrn Kreielsheimer, der seine Ergebnisse mir in liebenswürdiger Weise mitgeteilt hat. Die genannten Arbeiten lehren, daß die Existenz der schmalen Spektralbande im Eisen hier sehr zweifelhaft ist, in diesem Punkt kann man nun kaum streiten.

Die vorhandenen Betrachtungen beziehen sich hauptsächlich auf das Spektrum der wahren konservativen (elastischen) Permeabilität des Stoffes (μ); was jedoch seine wahre konsumptive (zähe) Permeabilität (ϱ') anbetrifft, so kann das Spektrum der letzteren nach der Nachwirkungstheorie[1]) bei der Frequenz der größten Neigung des μ-Spektrums verschwommene Maxima aufweisen.

Moskau, 6. Oktober 1932.

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **74**, 396, 1932.

Bemerkung zu F. Waibel, Über die Natur der Spontanströme bei Belichtung verschiedener Detektorsubstanzen [1]).

Von **E. Rupp** in Berlin.

(Eingegangen am 21. Oktober 1932.)

In diesem Aufsatz schreibt Herr Waibel (S. 424): „Demgegenüber berichtete Rupp von einem Sperrschichtphotoeffekt an Bleiglanz".

Wie der Leser des Abschnittes B „Versuche mit der Bleiglanz-*Einkristallzelle*" meines Aufsatzes „Über eine Widerstandsänderung durch magnetische Felder an lichtelektrischen Sperrschicht- *und Kristall*zellen"[2]) sich überzeugen kann, ist dort nirgends von einem Sperrschichtphotoeffekt an Bleiglanz die Rede. Vielmehr werden die lichtelektrischen Erscheinungen an Bleiglanz denen an der Kupferoxydulsperrschicht gegenübergestellt, wenn S. 606 gesagt wird, daß „für Cu_2O die kristalline Sperrschicht auf dem Mutterkupfer, für Bleiglanz hingegen *der Kristall* unter der Goldschicht in Betracht kommt". Ferner S. 604 „Die lichtelektrischen Erscheinungen an Bleiglanz verlaufen ganz entsprechend wie an Cuprit"[3]) und schließlich S. 605 „Der lichtelektrische Effekt an Bleiglanz ist praktisch nicht von einem Thermoeffekt mit selektiver Empfindlichkeitsverteilung zu unterscheiden".

Gerade die beiden letzten Feststellungen wurden durch neue Versuche über die Elektrizitätsbewegung durch Licht, Wärme und auftreffende Elektronen in Bleiglanz eingehend geprüft. Die Versuche werden demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

[1]) F. Waibel, ZS. f. Phys. **78**, 423, 1932.

[2]) E. Rupp, ebenda **76**, 597, 1932.

[3]) Hierfür hat H. Dember (Phys. ZS. **33**, 207, 1932) eindeutig nachgewiesen, daß keine Sperrschicht vorliegt.

Berichtigung

zu der Arbeit von S. Mrozowski, Stoßerscheinungen bei optischer Anregung verschiedener Quecksilberisotopen[1]):

Auf S. 836 ist die ganze Aufnahmeserie Fig. 9 um 180° zu drehen oder die Reihenfolge der Unterschriften umzukehren.

[1]) ZS. f. Phys. **78**, 826, 1932.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Nachtrag zu der Veröffentlichung: „Die spektralen Leuchtzonen vor Glimmentladungskathoden“[1]).

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. November 1932.)

In einer früheren Arbeit[2]) hatten wir über eine äußerst dünne, scharf abgegrenzte, helleuchtende grüne Zone vor einer Mg-Kathode einer Glimmentladung berichtet, die durch die Anregungsfunktion des Mg-Tripletts 5167, 5172, 5183 Å hervorgerufen wird. In der in der Überschrift genannten Arbeit war die gleiche Zone bei Na und Li beschrieben. In keinem Falle war es möglich gewesen, die Linien zu photographieren. Durch Verkleinerung der Kathode, geeigneten Gasdruck und Verbesserung der Optik ist es uns gelungen, Photographien der Leuchtzone der *D*-Linien des Na vor einer mit Na bestäubten Kathode zu erhalten. Als Gas diente Wasserstoff. Fig. 1 ist eine Vergrößerung einer solchen Aufnahme. Auf der rechten Hälfte der Figur war die Belichtungszeit 3 Sekunden. Es ist ausschließlich die sehr dünne Na-Zone zu sehen. Erste Kathodenschicht und Glimmlicht haben auf die Platte noch nicht gewirkt. Der linke breite Teil des Bildes ist 9 Sekunden belichtet worden. Die Na-Leuchtzone erscheint wesentlich breiter. Der wie ein kurzer Balken aussehende Streifen über ihr ist die durch Vorbelichtung mit einer Glühlampe sichtbar gemachte Stirnkante der Kathode (diffuses Reflexlicht). Die Figur läßt deutlich erkennen, daß die Kathode von der Leuchtzone durch eine sehr dünne, völlig dunkle Zone getrennt ist. Zu diesem Bild gehören folgende Daten:

Gas: Wasserstoff; Druck: 0,090 mm Hg; Kathodenoberfläche: 50 cm².
Kathodenfall: 1400 Volt; Stromstärke: 40 mA.
Dicke der dunklen Zone an der Kathode: 0,016 cm.
Dicke des Hittorfschen Dunkelraumes: 2,42 cm.
Dicke der Leuchtzone rechts: 0,023 cm; links: 0,042 cm.

Gleichzeitig sei noch Fig. 2 als ein schöner Beleg dafür mitgeteilt, wie sehr die Natur geneigt ist, die Forscher zu narren.

---

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **75**, 105, 1932.
[2]) Dieselben, ebenda **71**, 246, 1931.

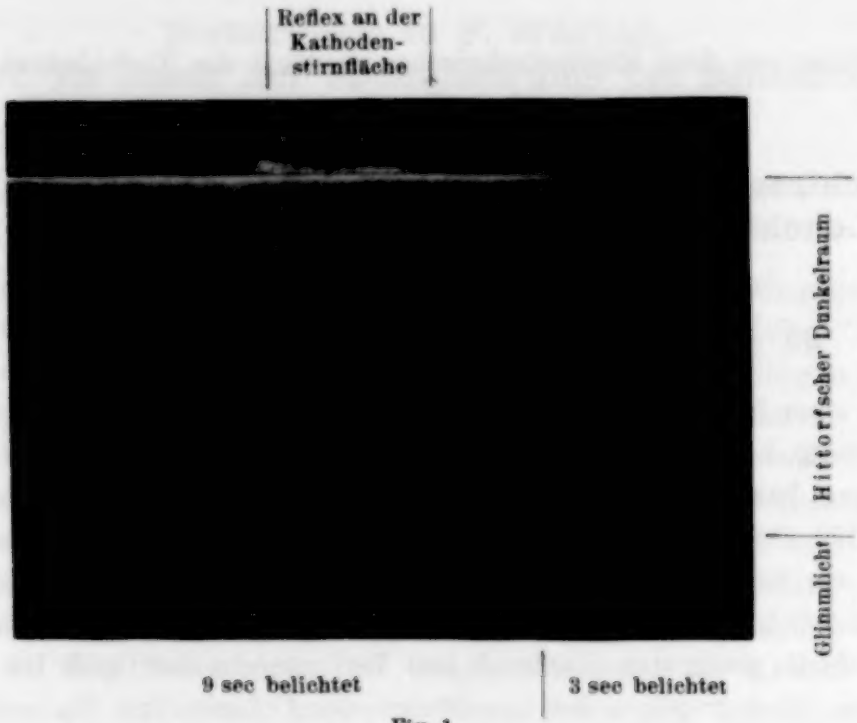

Reflex an der Kathodenstirnfläche
Hittorfscher Dunkelraum
Glimmlicht
9 sec belichtet
3 sec belichtet

Fig. 1.

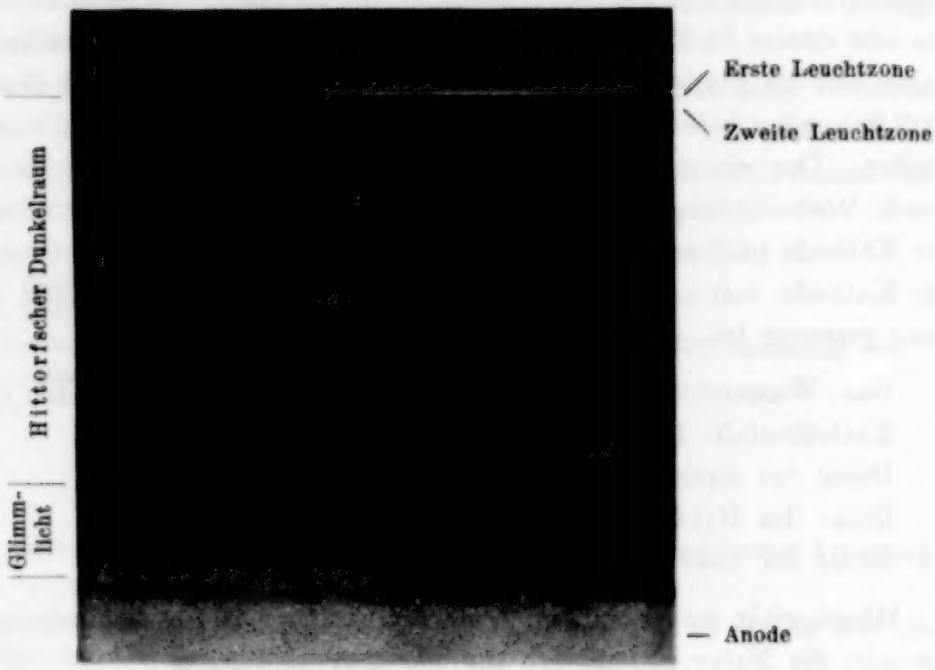

Erste Leuchtzone
Zweite Leuchtzone
Hittorfscher Dunkelraum
Glimmlicht
Anode

Fig. 2.

Es liegt nahe anzunehmen, daß diejenigen Elektronen, die bei der Anregung der Leuchtzone ihre Energie verloren haben, von neuem ihren Lauf beginnen und, wenn sie wieder die nötige Energie haben, zum zweiten Male anregen, also eine zweite Leuchtzone bilden. Diese Leuchtzone muß in erster Näherung ebenso weit von der ersten Leuchtzone entfernt sein, wie diese von der Kathode. Ferner muß sie viel lichtschwächer sein als die erste, weil nur ein geringer Bruchteil der Elektronen in der ersten Zone anregt. Alle diese Bedingungen erfüllt die zweite schwache Linie der Fig. 2. Sie befindet sich im doppelten Abstand. Sie ist viel lichtschwächer als die erste. Sie ist im übrigen ihr getreues Abbild. Also in jedem Zug eine treffliche Bestätigung der angestellten Überlegungen. Leider stellte sich aber alsbald heraus, daß dieses getreue Abbild der oberen hellen Leuchtzone wirklich ihr getreues Abbild war, nämlich ihre Spiegelung an der hinteren Glaswand des Rezipienten. Deshalb war bei den Aufnahmen der Fig. 1 wohlweislich zwischen Kathode und hinterer Rezipientenwand ein Blatt mattschwarzes Papier im Rezipienten angeordnet.

Wir hielten es für nützlich, Fig. 2 mitzuteilen, weil die Gefahr, auf diese Weise Dinge zu beobachten, die in Wirklichkeit nicht vorhanden sind, ziemlich groß und durchaus nicht ausgeschlossen ist, daß ihr schon jemand erlegen ist.

Mit Untersuchungen über die Möglichkeit, mit Hilfe dieser Leuchtzonen in Verbindung mit dem Astonschen Dunkelraum genaue Auskunft über die Größe der Feldstärke unmittelbar vor der Kathode der Glimmentladungen zu erhalten, ist begonnen.

Über sprunghafte Dehnung von Zinkkristallen.

Von **R. Becker** und **E. Orowan** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1932.)

Unter bestimmten Bedingungen kann man beobachten, daß die Dehnungskurve von Zinkeinkristallen nicht glatt ist, sondern aus einzelnen mehr oder weniger scharfen Sprüngen besteht, deren Steilheit mit steigender Temperatur rasch anwächst. Bei Annäherung an die Bedingungen des üblichen Dehnungsversuchs werden die Sprünge flacher und ihre sekundliche Zahl so groß, daß der Eindruck stetigen Fließens entsteht.

I. Die Dehnungskurve eines Einkristalldrahtes (Spannung aufgetragen in Abhängigkeit von der Dehnung) hängt weitgehend von seiner kristallographischen Orientierung in bezug auf die Drahtachse ab. Will man eine Darstellung bekommen, die von der individuellen Orientierung des Kristalls unabhängig reine Materialeigenschaften wiedergibt, so muß man statt der Dehnung die *Abgleitung*, d. h. die relative Verschiebung zweier im Abstand 1 befindlicher Gleitebenen in Abhängigkeit von der in ihnen wirkenden Schubspannung auftragen (genauer, von der in die Gleitrichtung fallenden Komponente dieser Schubspannung). Die so erhaltene „Verfestigungskurve" hat aber auch noch keine unmittelbare, einfache physikalische Bedeutung. Die Gleitung findet nämlich nicht gleichzeitig und gleichmäßig an allen Stellen des Gitters statt; wäre das der Fall, so müßte die kleinstmögliche Abgleitung von der Größenordnung 1 sein (also 100%), entsprechend einer Verschiebung je zweier benachbarten Ebenen um eine Gitterteilung. Ein solcher Vorgang ist die mechanische Zwillingsbildung; dagegen zeigen die außerordentlich kleinen Gleitgeschwindigkeiten, die man bei der Translation im engeren Sinne erzeugen kann, daß hieran gleichzeitig nur ein kleiner Teil des Gitters beteiligt sein kann. Andererseits werden aber im allgemeinen mehrere Gitterstellen vorhanden sein, die sich zur gleichen Zeit, aber unabhängig voneinander im Gleiten befinden; die Summe ihrer Abgleitungsgeschwindigkeiten ist die makroskopische Abgleitungsgeschwindigkeit. Unter der Unabhängigkeit mehrerer gleichzeitig

gleitender Stellen soll dabei folgendes verstanden werden. Das Gleiten kann nicht streng gleichzeitig an allen Stellen einer Gleitebene einsetzen; sein Ausgangspunkt muß ein kleineres Gitterbereich sein, in dem durch einen noch nicht sicher bekannten Anstoß (wohl durch eine spontane Energieschwankung) ein lokales Gleiten eintritt; dieser Vorgang muß, damit die Gleitung makroskopisch beobachtbar wird, mindestens noch auf die übrigen Teile der betroffenen Gleitebene übergreifen; wahrscheinlich können hierdurch auch benachbarte Gleitebenen angestoßen werden, so daß das Gleiten von der anfänglichen Störungsstelle ausgehend mindestens eine, vielleicht mehrere Gleitebenen hintereinander ergreifen kann. Eine solche Folge von Gleitvorgängen, die von einer Stelle aus angestoßen wurden, sei ein „elementarer Gleitakt" genannt. Ein solcher umfaßt also untereinander ursächlich verknüpfte Gleitungen. Bei der Dehnung des Kristalls werden sich (wenn die aufgedrückte Spannung nicht sehr klein ist) im allgemeinen gleichzeitig mehrere solche elementaren Gleitakte abspielen, die also voneinander in dem erwähnten Sinne unabhängig sind. Die momentane makroskopische Abgleitungsgeschwindigkeit ist die Summe der Abgleitungsgeschwindigkeiten der einzelnen in Tätigkeit befindlichen elementaren Gleitakte; die mittlere makroskopische Abgleitungsgeschwindigkeit ist die Summe der sekundlich stattfindenden elementaren Abgleitungen.

Von diesem Standpunkt aus betrachtet erscheinen als Grundfragen der Kristallplastizität:

1. *Wie entsteht ein lokales Gleiten und wodurch ist die Zahl der sekundlich angestoßenen Gleitvorgänge gegeben?*

2. *Wie wächst sich das lokale Gleiten zum elementaren Gleitakt aus und wodurch ist der Ablauf (Gleitgeschwindigkeit und Abgleitungsbetrag) eines elementaren Gleitaktes bestimmt?*

Da die makroskopische Abgleitungskurve nur das *Produkt* aus der Häufigkeit und dem mittleren Abgleitungsbetrag des elementaren Gleitaktes angibt, reicht sie zur Beantwortung der physikalischen Fragestellung nach der Natur der Kristallplastizität prinzipiell nicht aus. Zum letztgenannten Zweck ist es notwendig, den Einfluß der beiden Faktoren, aus denen sich die Abgleitungsgeschwindigkeit zusammensetzt (nämlich Abgleitungsbetrag und Häufigkeit des elementaren Gleitaktes), voneinander zu trennen.

Während nun die üblichen Plastizitätsversuche keinerlei Anhaltspunkte liefern, die die Trennung dieser beiden Einflüsse ermöglichen könnten, soll hier über eine Erscheinung bei der Dehnung von Zinkkristallen berichtet werden, bei der allem Anschein nach elementare Gleitakte unmittel-

bar zu beobachten, abzuzählen, ja mit Einzelheiten photographisch zu registrieren sind[1]).

II. Wird ein Zinkkristall im Polanyischen Dehnungsapparat bis zum Eintreten des Fließens gespannt und dann durch plötzliches Abstellen des Antriebs der alleinigen Wirkung der (sich infolge der Dehnung des Kristalls allmählich entspannenden) Kraftmeßfeder überlassen, so hört das Fließen bekanntlich nicht sofort auf, sondern der Kristall dehnt sich bei fallender Spannung mit rasch abnehmender und mit der Zeit asymptotisch verschwindender Geschwindigkeit weiter. Unter bestimmten Bedingungen kann man nun beobachten, daß dieses Fließen nicht stetig ist, sondern aus einzelnen mehr oder weniger scharfen Sprüngen besteht. (Diese Erscheinung ist nicht zu verwechseln mit den bereits 1922 von v. Gomperz bei der Dehnung von Zinkkristallen beobachteten Sprüngen, die von mechanischer Zwillingsbildung herrühren und im Gegensatz zu den hier zu beschreibenden praktisch momentan erfolgen unter diskontinuierlichem Absacken der Spannung.)

Bedingung für das Auftreten dieser Sprünge ist, daß die vorausgegangene Dehnung des Kristalls einige Prozente nicht überschreitet und daß man nicht zu tief unter Zimmertemperatur arbeitet. Besonders starke Sprünge treten auf, wenn man den Kristall vorher einige Male hin und her biegt; sie wurden auch zuerst an einem Kristall bemerkt, der beim Einsetzen in den Dehnungsapparat durch Herunterfallen beschädigt, dann aber geradegerichtet und mehr aus Neugierde doch noch untersucht wurde.

Der Winkel zwischen Drahtachse und Basisebene bewegte sich bei den verschiedenen Proben zwischen 40 und 60°. Die Kristalle wurden durch Ziehen aus der Schmelze hergestellt; Ausgangsmaterial war Zink „Kahlbaum" aus dem Jahre 1928.

Die Dehnungskurven wurden photographisch registriert mit Hilfe der in Fig. 1 skizzierten Anordnung. Auf der zur Kraftmessung dienenden Blattfeder f des Polanyiapparates ist ein Hohlspiegel h befestigt (Breite

[1]) Diese Erscheinung haben wir 1928 beobachtet (Diplomarbeit E. Orowan, Technische Hochschule Berlin, Februar 1929); ein ganz ähnlicher, wahrscheinlich mit unserem identischer Effekt wurde dann von E. Schmid und M. A. Valouch gefunden (ZS. f. Phys. **75**, 531, 1932). Der freundlichen Aufforderung von Herrn Prof. E. Schmid, unsere Ergebnisse zu veröffentlichen, entsprechen wir aus zwei Gründen: erstens unterscheiden sich unsere Versuchsbedingungen sowie die von uns beobachteten Sprunggrößen wesentlich von den Schmid-Valouchschen; zweitens haben wir die Sprünge photographisch registriert, so daß wir den zeitlichen Ablauf des einzelnen Sprunges beobachten konnten.

15 mm, Höhe 30 mm, Brennweite etwa 2,5 m, hergestellt von Steinheil in München); das andere Ende der Blattfeder trägt einen ebenen Spiegel von 30 mm Breite und ebensolcher Höhe. Beide Spiegel sind oberflächenversilbert. Die Wolframpunktlampe w beleuchtet den $^1/_{40}$ mm weiten horizontalen Spalt s; die vom Spalt kommenden Strahlen werden zwischen dem ebenen und dem Hohlspiegel zweimal hin und her reflektiert und fallen dann auf die mit photographischem Negativfilm (Rollfilm von 12,5 cm Breite) bespannte Registriertrommel t, die von einem stark untersetzten Elektromotor langsam gedreht wird. Der Spalt s wird vom Hohlspiegel auf der Trommel abgebildet; die Entfernung zwischen Spalt und Spiegel

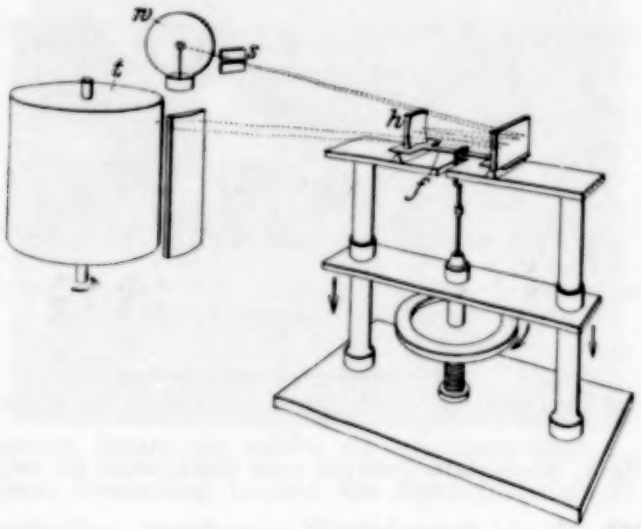


Fig. 1. Die Versuchsanordnung.

war etwa 4 m, die zwischen Spiegel und Trommel 10,5 m. Um auf der Trommel einen lichtstarken und scharf schreibenden Lichtpunkt zu erhalten, wurde das Bild des Spaltes durch eine unmittelbar vor der Trommel angebrachte kurzbrennweitige Zylinderlinse in der Horizontalebene zu einem Punkt von weniger als $^1/_{10}$ mm Breite zusammengezogen; die Länge der Zylinderlinse entsprach der Höhe der Trommel. Der Durchmesser der Trommel war 18 cm; ihre Achse war oben in einem Gewinde gelagert, so daß sie sich bei jeder Umdrehung um 1,5 mm gehoben hat; dadurch wurde vermieden, daß bei längerem Stillstand der Dehnung die Linie in sich zurücklief.

Die Vergrößerung (Verhältnis der Ordinate der aufgenommenen Dehnungskurve zur entsprechenden Dehnung des Kristalls) war 3160fach.

In den photographisch registrierten Fig. 2 und 3 ist die Zeit Abszisse, die Länge des Kristalls Ordinate. Außerdem gibt die Ordinate, von einem

passenden Nullpunkt aus gemessen, die Kraft an; während des sprunghaften Fließens bleibt nämlich die untere Fassung des Kristalls fest (sie wird nur beim Anspannen gesenkt), so daß die Durchbiegung der Kraftmeßfeder gleichzeitig die Kraft und die Länge des Kristalls darstellt. (Nullpunkte bzw. absolute Bemaßung sind in den Figuren nicht angegeben; gegenüber der üblichen Auftragungsweise der Dehnungskurven ist oben und unten vertauscht: nach oben hin nimmt die Länge des Kristalls zu, während die Kraft gleichzeitig abnimmt.)

Wie Fig. 2 zeigt, ist die Dehnungskurve nicht glatt, sondern sie besteht aus Treppen, die plötzlich losgehende Sprünge beim Fließen darstellen.

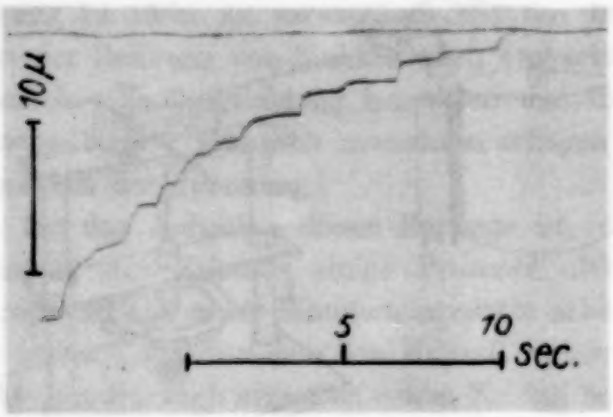


Fig. 2. Sprunghafte Dehnung eines Zinkkristalls bei 80° C.

Die mittlere Höhe dieser Treppen ändert sich während der Dehnung nicht merklich; die Verflachung der Dehnungskurve bei abnehmender Spannung entsteht nur dadurch, daß die Sprünge seltener werden. Da die Fließgeschwindigkeit an der Fließgrenze mit zunehmender Spannung äußerst rasch ansteigt, so muß dasselbe auch für die sekundliche Zahl der Sprünge (für die „Sprunghäufigkeit") gelten. Mit fortschreitender Dehnung des Kristalls entspannt sich die Kraftmeßfeder; die Spannung sinkt und die Sprünge werden bald so selten, daß der Kristall Minuten oder auch Stunden hindurch vollkommen regungslos beharrt, bis dann der nächste Sprung erfolgt. Daß es zu jeder noch so kleinen Spannung eine endliche, wenn auch äußerst kleine Sprungwahrscheinlichkeit gibt, ist der Ausdruck der bekannten Erfahrungstatsache, daß auch bei kleinsten Spannungen noch minimale plastische Deformationen erfolgen, daß also strenggenommen eine Elastizitätsgrenze nicht existiert.

Besonders nach längerer Ruhe hinter einem Sprung (wenn also der nächste Sprung „fällig" ist) wird die Empfindlichkeit des Kristalls gegen

Erschütterungen so groß, daß eine leise Berührung des Tisches ausreicht, um den nächsten Sprung auszulösen.

Die Sprünge setzen im allgemeinen fast plötzlich ein mit einer bestimmten Anfangsgeschwindigkeit, die dann mit der Zeit asymptotisch abklingt (Fig. 3a); oft beginnen sie aber zögernd und erst, wenn sie „ihren Weg gefunden haben", gehen sie in die glatte, regelmäßig abklingende Kurve über. Die durch einen Sprung bewirkte Verlängerung des Kristalls ist bei den größten Sprüngen (wenn der Kristall vorher hin und her gebogen wurde) einige hundertstel Millimeter; sonst der Größenordnung nach einige μ.

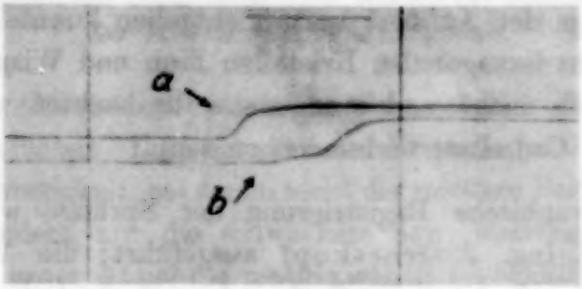


Fig. 3. Sprünge bei der Dehnung von Zinkkristallen bei 40° C und niedriger Spannung. Maßstab wie in Fig. 1.

Es gibt aber auch so kleine Sprünge, daß sie, besonders wenn sie nicht sehr steil verlaufen, kaum als solche zu erkennen sind.

Bei derselben Spannung nimmt die Sprunghäufigkeit mit der Temperatur außerordentlich stark zu. Wartet man, bis die Sprünge bei einer bestimmten Temperatur infolge der Entspannung der Feder praktisch aufgehört haben, und läßt dann in das Gefäß, in dem sich der gespannte Kristall befindet, ein gegen das vorherige um 10 bis 20° erwärmtes Temperaturbad fließen, so entsteht schon im ersten Augenblick beim Öffnen des Zuflußhahnes eine wahre Lawine von Sprüngen, genau so, wie beim plötzlichen Spannen des Kristalls. Ein Kontrollversuch, bei dem Wasser von der gleichen Temperatur zugeleitet wurde, zeigte, daß die hierbei auftretenden Erschütterungen keine Sprünge hervorrufen können. Dieselbe Erscheinung läßt sich beobachten, wenn man das Temperaturbad mit einer Heizspirale elektrisch anwärmt; die Sprunglawine setzt fast gleichzeitig mit dem Einschalten des Stromes ein.

Ebenso stark wie die Häufigkeit steigt die Steilheit der Sprünge mit wachsender Temperatur. Doch ist es nicht leicht, diese Temperaturabhängigkeit genauer zu verfolgen, weil oft die Mehrzahl der Sprünge durch Hemmungseffekte wie in Fig. 3b gestört ist, so daß schon die Ermittlung der

mittleren Steilheit für eine bestimmte Temperatur Schwierigkeiten bereitet. Folgendes läßt sich aber mit dem ersten Blick erkennen. Bei 80 bis 90° fallen die Treppenstufen fast senkrecht herab, so daß der Sprung nur Bruchteile einer Sekunde dauert; bei 0° ist dagegen der Vorgang so träge, daß es (bei nicht vorgereckten Kristallen) gar nicht so einfach ist, überhaupt Sprünge zu bemerken; sie erstrecken sich über mehrere Sekunden, so daß sie sich unter den üblichen Bedingungen, die bei Dehnungsversuchen vorhanden sind, überdecken; nur bei ganz kleinen Spannungen, bei denen der reziproke Wert der Sprunghäufigkeit größer ist als die Sprungdauer, kann man sie beobachten. Das ist wohl der Grund, weshalb die sprunghafte Dehnung so lange der Aufmerksamkeit entgehen konnte.

Bei den nicht hexagonalen Kristallen Zinn und Wismut konnte diese Erscheinung auch nicht andeutungsweise beobachtet werden; dagegen scheint sie beim Cadmium vorhanden zu sein.

Die photographische Registrierung der Sprünge wurde gemeinsam mit Herrn Dipl.-Ing. J. Grosskopf ausgeführt; die Versuche wurden im Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Berlin gemacht; dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. Schmidt, danken wir herzlichst für seine Gastfreundlichkeit. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für die Überlassung des Polanyiapparates.

Berlin-Charlottenburg, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Bemerkung zu den Arbeiten von F. Zwicky über die Struktur der Realkristalle.

Von **E. Orowan** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1932.)

Von den beiden Versuchen, die Zwicky zur theoretischen Begründung seiner „Sekundärstrukturhypothese" unternommen hat, enthält der eine Rechenfehler, bei deren Richtigstellung der von ihm vermutete Effekt verschwindet; der zweite beruht dagegen auf Voraussetzungen, die bei der überwiegenden Mehrzahl der Kristalle nicht erfüllt sind.

Nachdem es sich gezeigt hat, daß es nicht möglich ist, die sogenannten „strukturempfindlichen" Eigenschaften der Kristalle (z. B. die mechanische und elektrische Festigkeit, bei denen nicht der mittlere Beitrag aller Kristallbestandteile, sondern nur die schwächste bzw. meistbeanspruchte Stelle maßgebend ist) unter Annahme mathematisch regelmäßiger, von Wärmebewegung freier Gitter und streng homogener Formänderungen quantitativ zu beschreiben, fehlte es nicht an Versuchen, bestimmte Abweichungen vom idealisierten Modell hierfür verantwortlich zu machen. Am radikalsten ging Zwicky vor; er stellte die Behauptung auf, daß die aus röntgenographischen Daten konstruierten „idealen Gitter" kein Minimum der potentiellen Energie repräsentieren; gegen unendlich kleine Verschiebungen sind sie zwar stabil, durch bestimmte endliche Verformungen sollen sie aber in eine energieärmere Konfiguration übergehen. Da nun die meisten Kristalle sicher stabil sind, gleichzeitig aber das Röntgendiagramm eines nach seiner Rechnung thermodynamisch nicht stabilen Gitters zeigen, so meint Zwicky, daß der Kristall nur streckenweise die Konsequenzen aus seiner Unstabilität zieht und in die stabile Lage umklappt; die große Masse bleibt unverändert und produziert weiter das bekannte Röntgenbild sowie die schon aus der klassischen Gittertheorie richtig hervorgehenden strukturunempfindlichen Eigenschaften. Zugleich wird angenommen, daß die in die stabile Konfiguration umgeklappten Stellen nicht unregelmäßig verteilt sind, sondern ein zweites, das sogenannte „Sekundärgitter" bilden. Über die Gitterkonstante des Sekundärgitters konnte allerdings in keinem Falle eine plausible Annahme gemacht werden.

Mit Rücksicht darauf, daß die Sekundärstruktur als mögliche Grundlage für die Erklärung der strukturempfindlichen Kristalleigenschaften erscheinen könnte, ist es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß von den

beiden Zwickyschen Beweisversuchen, die die erwähnte Eigenschaft der idealen Gitter dartun sollten, der erste Rechenfehler enthält, bei deren Berichtigung die Energiebilanz der Umformung statt des geforderten Gewinns mit einem Verlust abschließt; der zweite Beweisversuch, dessen Ergebnis überhaupt nur auf einige wenige Kristalle angewendet werden kann, führt dagegen zu der Folgerung, daß die Sekundärstruktur hier mit ferromagnetismusartigem Verlauf der dielektrischen Polarisation verknüpft sein müßte; ein solches Verhalten wurde aber bisher nur bei der Seignettesalzfamilie gefunden.

Wir wollen jetzt die beiden (voneinander ganz unabhängigen) Kristallumformungen, für die Zwicky die Energiebilanz berechnet hat, der Reihe nach ausführlicher betrachten.

I. Der erste (ursprüngliche) Zwickysche Beweisversuch der Sekundärstruktur[1]). Ausgangspunkt der Sekundärstrukturhypothese war die Bemerkung, daß eine freistehende (001)-Ebene des Steinsalzgitters im Gleichgewichtszustand etwas kleiner ist, als wenn sie im räumlichen Gitter eingebaut wäre. (Man kann diese Erscheinung als Wirkung einer Oberflächenspannung auffassen; vgl. den Anhang zu diesem Paragraphen.) Nimmt man also eine solche, zunächst als starr eingespannt gedachte Netzebene aus dem Kristall heraus, so kann man sie unter Arbeitsleistung auf ihre Gleichgewichtsabmessungen zusammenschrumpfen lassen. Bei Steinsalz beträgt die lineare Kontraktion 6%; man gewinnt hierbei die Energie 82 erg/cm².

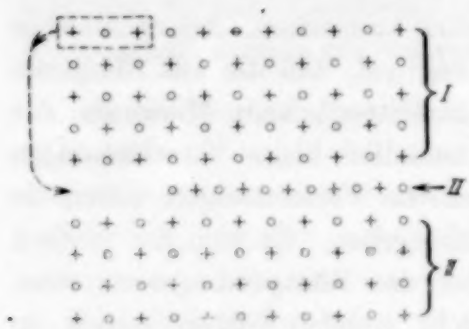


Fig. 1.

Das Bestreben von Zwicky geht nun dahin, die nach dem Herausnehmen der Netzebene aus dem Kristall verfügbare Energie zu erhalten, ohne die Ebene aus dem Kristall herauszunehmen. Er läßt also die Ebene *II* (Fig. 1) sich innerhalb des Kristalls auf die Größe zusammenschrumpfen, die sie als einsame Netzebene hätte, und will dann nachweisen, daß die Erhöhung der wechselseitigen Energie zwischen der Ebene *II* und dem übrigen Kristall kleiner ist als der Energiegewinn bei der Kontraktion der *II*-Ebene. Zur Aufstellung der Energiebilanz führt er die Umformung in folgenden Schritten aus:

[1]) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 253, 816, 1929; Helv. Phys. Acta **3**, 269, 466, 1930; **4**, 49, 1931; Proc. Nat. Acad. Amer. **17**, 524, 1931.

a) Er kontrahiert die Π-Ebene (Fig. 1); dabei erhält er die Kontraktionsarbeit $-E_k$ (die Energiegrößen E_k, E_w usw. sollen positiv gerechnet werden, wenn sie eine Energiezunahme des Kristalls darstellen); dagegen muß er den Zuwachs E_w der wechselseitigen Energie zwischen der Ebene Π und den Kristallhälften I und II aufwenden. In E_w sei die Dipolenergie der polarisierbaren Ionen noch nicht enthalten; diese soll zum Schluß getrennt berechnet werden.

b) Bei der Kontraktion der Ebene Π entsteht eine Lücke, die mit einem entsprechend großen, von der äußeren Kristalloberfläche abgetrennten Stück (001)-Ebene ausgefüllt wird. Zwicky errechnet hierfür einen Energiegewinn $-E_l$.

c) Die Energiebilanz der bisherigen Schritte ist unter allen Umständen stark passiv. Um sie aktiv zu machen, wird jetzt die Polarisierbarkeit der Ionen verwertet. Einem Ion von der Polarisierbarkeit α kommt im elektrischen Felde F die Energie

$$-\tfrac{1}{2}\,\alpha F^2$$

zu. Befinden sich also viele Ionen in starken Feldern, so wird durch ihre negative Dipolenergie die Gesamtenergie der ganzen Anordnung erheblich herabgesetzt. Um möglichst starke Felder zu erzeugen, kehrt Zwicky das Vorzeichen sämtlicher Ladungen der einen Kristallhälfte (z. B. II) um. (Das kann man etwa durch eine Translation um einen Ionenabstand erreichen.) Jetzt addieren sich in der Ebene Π die von I und II herrührenden Felder. Über die Berechnung der Polarisationsenergie schreibt er folgendes[1]):

„Es wäre außerordentlich kompliziert, den genauen Wert dieser Energie zu berechnen. Es genügt indessen vollauf, einen Mittelwert für die Feldstärke zu finden, der offensichtlich von der Größenordnung $4\,e/d^2$ sein wird, da die gegenseitigen Abstände der Teilchen etwa $d/2$ sind. In unserem speziellen Falle ist z. B. die Feldstärke F in einem Punkte der Π-Ebene, der direkt über einem Ion von I oder II liegt, gleich

$$F = 2{,}56\,e/d^2.$$

Die Energie, die einem Ion infolge seiner Polarisierbarkeit α in diesem Felde zukommt, ist

$$u_p = -\frac{\alpha}{2}F^2$$

oder

$$u_p = -3{,}27\,\alpha\,e^2/d^4.$$

---

[1]) F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **3**, 269 ff, 1930.

Berücksichtigen wir, daß alle Ionen von *II* sowie der beiden anliegenden Ebenen sich in ähnlichen Feldern befinden, so erhalten wir für die durch die Deformierbarkeit der Teilchen bedingte Energie:

$$\varepsilon_\gamma^{(2)} = 3\,n u_p = -\,9{,}81\,n\,\alpha\,e^2/d^4\,^1).\text{“}$$

Aus dieser Formel erhält Zwicky für Steinsalz die Polarisationsenergie

$$E_p = -\,457\ \text{erg/cm}^2.$$

In seiner ersten ausführlicheren Arbeit[2]) hat er die wechselseitige Energie E_w berechnet zu

$$E_w = 500\ \text{erg/cm}^2;$$

zusammen mit der beim Ausfüllen der Lücke als Gewinn verbuchten Energie

$$E_l = -\,28\ \text{erg/cm}^2$$

und der Kontraktionsarbeit

$$E_k = -\,82\ \text{erg/cm}^2$$

ergab sich damals eine Energieabnahme von 67 erg/cm² bei der ganzen Umformung. In E_w steckte aber noch ein Rechenfehler (die Abstoßungskräfte waren nicht richtig berücksichtigt), nach dessen Richtigstellung in der zweiten Arbeit in der Helv. Phys. Acta (Bd. 4) der Wert von E_w für Steinsalz auf 1140 erg/cm² stieg, womit die Möglichkeit einer solchen spontanen Umformung für diesen Kristall hinfällig wurde. Es blieben aber noch zwei Kristalle vom Steinsalztyp übrig, nämlich PbTe und PbS, bei denen sich infolge der hohen Polarisierbarkeiten immer noch ein Energiegewinn ergab. Es soll nun gezeigt werden, daß sich auch in diesen Fällen ein Energieaufwand ergibt, wenn man einen Fehler in der Berechnung der Polarisationsenergie E_p richtigstellt.

Schon bei der ersten, noch mit Energiegewinn abschließenden Rechnung von Zwicky war es höchst beunruhigend, daß er sich für E_p mit einer größenordnungsmäßigen Abschätzung begnügt, wo doch eine Abnahme von E_p um 15% das ganze Schlußergebnis der Rechnung umwerfen konnte. Bei der leicht auszuführenden genaueren Rechnung ergibt sich dann in der Tat, daß der richtige Wert für E_p nicht $-\,457$ erg/cm² ist, sondern nur ein Drittel davon. Man kann ja auf den ersten Blick sehen, daß Zwicky zur Berechnung der Polarisationsenergie nicht einen geeigneten Mittelwert

---

[1]) Wir werden statt $\varepsilon_\gamma^{(2)}$ fortan die Bezeichnung E_p gebrauchen.

[2]) F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **3**, 269, 1930.

der auf die Ionen wirkenden Feldstärke, sondern gerade ihren Maximalwert verwendet hat. Die Feldstärke in der Ebene *II* ist aus Symmetriegründen überall senkrecht zu dieser und wechselt das Vorzeichen von Ion zu Ion der Kristallhälfte I bzw. II. Sie kann also mit guter Annäherung dargestellt werden durch

$$F_{II} = F \cdot \cos \frac{2\pi x}{d} \cdot \cos \frac{2\pi y}{d}.$$

Der Mittelwert des Quadrats von F_{II} in der Ebene *II* ist

$$\overline{F_{II}^2} = \tfrac{1}{4} F^2 = 1{,}64\, e^2/d^4;$$

die Polarisationsenergie der Ebene *II* ist also nur ein Viertel des von Zwicky berechneten Wertes.

Ähnlich ist es mit den Grenzebenen von I und II. Auf die Ionen dieser Ebenen wirken folgende Felder:

1. Das Feld $\mathfrak{E}_0$ der eigenen Kristallhälfte. Sein Betrag ist offenbar $F/2$; es steht senkrecht auf der Ebene.

2. Das Feld der fremden Kristallhälfte; wegen seiner relativen Kleinheit kann es vernachlässigt werden. Es wirkt übrigens $\mathfrak{E}_0$ entgegen, würde also die Polarisationsenergie weiter vermindern.

3. Das Feld der Ebene *II*. Wir zerlegen es in eine senkrechte, in eine zu X und in eine zu Y parallele Komponente; X und Y seien die zu den Seiten der Netzebenenquadrate parallelen Achsen eines kartesischen Koordinatensystems in der betrachteten Ebene.

Die senkrechte Komponente ist wiederum gegeben durch

$$\mathfrak{E}_0 \cos \frac{2\pi x}{d} \cdot \cos \frac{2\pi y}{d}.$$

(Strenggenommen stellt $\mathfrak{E}_0$ die Wirkung eines Halbkristalls, nicht nur einer Ebene dar; der Unterschied liegt aber außerhalb der hier benutzten Näherung.)

Die zu X parallele Komponente der Feldstärke hat über den Mittelpunkten der zur X-Achse parallelen Netzquadratseiten Maxima bzw. Minima; über den Ionen selbst und über den Mittelpunkten der Quadrate verschwindet sie. Sie wird also dargestellt durch

$$\mathfrak{E}_{(x)} \sin \frac{2\pi x}{d} \cdot \cos \frac{2\pi y}{d}.$$

Ebenso ist die zur Y-Achse parallele Komponente

$$\mathfrak{E}_{(y)} \cos \frac{2\pi x}{d} \cdot \sin \frac{2\pi y}{d}.$$

Die gesamte, auf ein Ion der Grenzebene von I oder II wirkende Feldstärke ist demnach

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}_0 \cos\frac{2\pi x}{d}\cdot\cos\frac{2\pi y}{d} + \mathfrak{E}_{(x)}\sin\frac{2\pi x}{d}\cdot\cos\frac{2\pi y}{d} + \mathfrak{E}_{(y)}\cos\frac{2\pi x}{d}\cdot\sin\frac{2\pi y}{d}.$$

Quadriert man $\mathfrak{E}$, so fallen bei der Mittelung nach x und y alle gemischten Glieder fort, teils wegen des Senkrechtstehens der Vektoren, teils wegen

$$\overline{\sin} = 0, \quad \overline{\cos} = 0 \quad \text{und} \quad \overline{\sin\cdot\cos} = 0.$$

Es wird also

$$\overline{\mathfrak{E}^2} = \mathfrak{E}_0^2 + \tfrac{1}{4}\mathfrak{E}_0^2 + \tfrac{1}{4}\mathfrak{E}_{(x)}^2 + \tfrac{1}{4}\mathfrak{E}_{(y)}^2.$$

Nun ist

$$\mathfrak{E}_0^2 = \frac{F^2}{4} = 1{,}64\cdot\frac{e^2}{d^4};$$

ferner ist

$$\mathfrak{E}_{(x)}^2 = \mathfrak{E}_{(y)}^2;$$

ihr gemeinsamer Wert beträgt $0{,}64\,\frac{e^2}{d^4}$; es wird demnach

$$\mathfrak{E}^2 = 2{,}37\,\frac{e^2}{d^4}.$$

Die gesamte Polarisationsenergie ist also

$$E_p = -3{,}19\cdot n\alpha\,\frac{e^2}{d^4} = -152\ \text{erg/cm}^2.$$

Wie erwähnt, hat die Richtigstellung des ersten Zwickyschen E_w-Wertes den Energiegewinn bei der Umformung von Steinsalz selbst schon verschwinden lassen. Jetzt werde gezeigt, daß die Verwendung des eben gewonnenen Wertes der Polarisationsenergie den Energiegewinn auch bei der Umformung der beiden letzten noch übriggebliebenen Kristalle PbTe und PbS in einen Verlust verwandelt.

Wir wollen nach dem Vorgang von Zwicky die Energieänderung beim Ausfüllen der Lücke[1]), ja sogar die als Ausgangspunkt der ganzen Rechnung benutzte Arbeitsleistung bei der Kontraktion der Ebene Π als klein gegen E_w und E_p vernachlässigen. Die Bedingung dafür, daß die potentielle Energie des Kristalls bei der Umformung abnimmt, ist dann:

$$|E_p| > |E_w|$$

[1]) Es sei übrigens bemerkt, daß das Vorzeichen dieses Energiepostens E_l in den Zwickyschen Rechnungen unrichtig ist: die Ausfüllung der Lücke ist nicht mit einem Energiegewinn, sondern mit einem ebenso großen Energieverlust verbunden.

oder $$\left|\frac{E_w}{E_p}\right| < 1.$$

Wir setzen mit Zwicky

$$E_w = \text{const.}\, e^2/d^4,$$
$$E_p = \text{const.}\, e^2/d^4.$$

Bei Einführung der Gitterkonstanten $a = d/2$ wird dann

$$\left|\frac{E_w}{E_p}\right| = C \cdot \frac{a^3}{2} = C \cdot \Gamma.$$

α ist die mittlere Polarisierbarkeit der beiden Ionenarten. Für Steinsalz ist $\frac{a^3}{2\alpha} = \Gamma = 6{,}81$; die für alle Kristalle vom Steinsalztyp gültige Konstante ergibt sich dann zu

$$C = \frac{1}{6{,}81}\left|\frac{E_w}{E_p}\right|,$$

wo E_w und E_p natürlich die entsprechenden Werte für Steinsalz bedeuten. Zwicky erhielt mit seinen letzten Werten $E_w = 1140$ und $E_p = 457$ als Bedingung dafür, daß seine Umformung bei einem Kristall Energiegewinn ergibt,

$$\Gamma = \frac{a^3}{2\alpha} < 2{,}7.$$

PbTe ($\Gamma = 2{,}51$) und PbS ($\Gamma = 2{,}54$) genügen in der Tat dieser Ungleichung; rechnet man aber mit dem richtigen Wert $E_p = 152$, so lautet die Bedingung

$$\Gamma = \frac{a^3}{2\alpha} < 0{,}9;$$

diese Forderung wird von keinem Kristall auch nur annähernd erfüllt. Daß hierdurch die Möglichkeit eines Energiegewinns nicht allgemein, sondern nur bis zu bestimmten Wertepaaren der Polarisierbarkeit und der Gitterkonstanten bestritten wird, ist nicht etwa so aufzufassen, als ob eine „Sekundärstruktur" prinzipiell (bei noch nicht bekannten Stoffen) doch möglich wäre; genügt eine Verbindung der Bedingung $\Gamma < 0{,}9$, so wird sie eben in einem anderen Gitter kristallisieren.

Anhang zu I. Wie schon kurz erwähnt, kann man die Kontraktion der aus dem Kristall herausgenommenen Netzebene als Wirkung einer Oberflächenspannung deuten. Diese Oberflächenspannung ist aber keineswegs identisch mit der Oberflächenenergie, wie es bei Flüssigkeiten der Fall ist;

sie kann sogar entgegengesetztes Vorzeichen haben[1]). Zu dem Begriff der Oberflächenspannung eines Kristalls kann man folgenderweise gelangen. Man nehme einen Stab (z. B. von quadratischem Querschnitt) aus dem Kristall; sein Querschnitt sei F, seine Länge l. Man spalte ihn dann durch eine die Stabachse enthaltende Ebene in zwei gleiche Teile, deren Querschnitt also je $F/2$ ist. Dabei hat sich die Länge um den kleinen Betrag Δl geändert; Δl kann negativ oder positiv sein. Durch diese Längenänderung entsteht im Stabe die Spannung (bzw. die Spannungsänderung)

$$\sigma = E\frac{\Delta l}{l} \quad (E = \text{Elastizitätsmodul});$$

dazu muß auf den Stab nach dem Spalten eine zusätzliche Kraft $\sigma \cdot F$ wirken, die von den beiden neuentstandenen Spaltflächen herrührt. Ist s die Länge der Schnittlinie von Spaltfläche und Stabquerschnitt, so beträgt die auf 1 cm des Umfanges bezogene Kraft, die von den Seitenflächen her auf den Stab wirkt, d. h. die Oberflächenspannung,

$$\omega = \frac{\sigma \cdot F}{2s} = E \cdot \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{F}{2s}.$$

Vom molekularen Standpunkt aus läßt sich die Oberflächenspannung folgendermaßen verstehen.

Die gesamte Kraft, die zwischen dem Halbkristall I (Fig. 2) und der im Kristall*innern* an I angrenzenden Säule A wirkt, ist Null, wenn am Kristall keine äußeren Kräfte angreifen; Anziehungs- und Abstoßungskräfte halten sich genau im Gleichgewicht. Anders bei einer Säule, die an einer Begrenzungsfläche des Kristalls liegt. Auf die Säule B wirken, mit A verglichen, diejenigen Kräfte nicht, die vom fehlenden Raumviertel II ausgehen würden. Handelt es sich um das übliche schematische Bild eines homöopolaren Kristalls, bei dem die Atome sich mit einer quasikugelsymmetrischen Kraft anziehen und mit einer ebensolchen, aber steiler abfallenden Kraft abstoßen sollen, so wird der Ausfall an der Anziehungskraft größer sein als an der Abstoßungskraft wegen der größeren Reichweite der ersteren (wären die Atome ganz starr, so wäre der Ausfall an Abstoßungs-

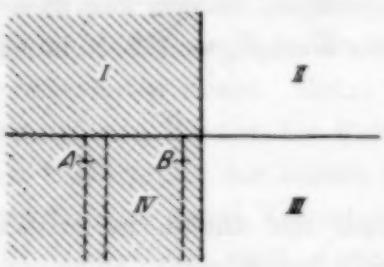


Fig. 2.

[1]) Vgl. J.W. Gibbs, Collected Works, New York 1928, I, 315; J. E. Lennard-Jones, ZS. f. Krist. **75**, 215, 1930.

kraft Null, weil diese nur von *den* Atomen herrühren würde, die unmittelbar an der Grundfläche der Säule liegen). Als Resultierende der vom Viertelkristall I ausgehenden Kräfte wirkt also auf die Säule B eine Abstoßungskraft, d. h. in der Kristalloberfläche herrscht ein tangentialer Druck, entsprechend einer negativen Oberflächenspannung. (Die wesentliche, bei amorphen Körpern nicht erfüllte Voraussetzung zu dieser Folgerung ist die Tatsache, daß der tangentiale Atomabstand in einer unverletzten großen Kristalloberfläche dem Atomabstand im *Innern* gleich sein muß.) Umgekehrt ist es im allgemeinen bei einem heteropolaren Kristall. Handelt es sich z. B. um die Würfelebene von Steinsalz, so kann man leicht einsehen, daß die ausfallenden elektrostatischen Kräfte des leeren Raumviertels die Säule abstoßen würden (der nächstliegende ausfallende Gitterpunkt trägt die gleiche Ladung wie der Eckpunkt der Säule). Da hier die zum Gleichgewicht fehlenden Kräfte also Abstoßungskräfte sind, so wird die Säule vom Viertelkristall I angezogen: es herrscht eine positive Oberflächenspannung, so daß dünne Blättchen eine kleinere Gitterkonstante aufweisen als ein großer Kristall.

II. Die Zwickysche Sekundärstruktur zweiter Art. In seinen neueren Arbeiten[1]) beschäftigt sich Zwicky auch mit einer ganz anderen Art von Sekundärstruktur. Er kommt rechnerisch zum Ergebnis, daß ein Gitter vom Steinsalztyp unter Annahme des Abstoßungsgesetzes $K = A \cdot r^{-p}$ gegen homogene Verrückung z. B. des positiven Gitters in Richtung der Würfelkante nur dann stabil ist, wenn $p > 6$. (Diese Bedingung ist übrigens bis auf wenige zweifelhafte Ausnahmen bei den wirklichen Kristallen erfüllt.) Ist aber $p \leqq 6$, so erfolgt eine Verschiebung des positiven und des negativen Gitters gegeneinander; das bedeutet eine spontane Polarisation („self-perpetuating polarization") des Kristalls. Bei endlich ausgedehnten Kristallen kommt ein resultierendes Dipolmoment wegen des entpolarisierenden Feldes nicht zustande; die Richtung des Polarisationsvektors wird im Kristall von Ort zu Ort wechseln. Mit der Polarisation ist eine Elektrostriktion verbunden, so daß der Kristall damit innere Spannungen erhält; in diesen inneren Spannungen bzw. in den mit ihnen verbundenen Dehnungen erblickt Zwicky eine andere Art von Sekundärstruktur.

Wie man sieht, handelt es sich um das genaue elektrische Analogon zur spontanen Magnetisierung ferromagnetischer Stoffe nach der Weissschen Theorie; es ist nicht recht zu verstehen, warum Zwicky den doch viel

[1]) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Amer. **17**, 524, 1931; Phys. Rev. **38**, 1772, 1931; ebenda **40**, 63, 1932.

näher liegenden magnetischen Fall nicht in den Kreis seiner Betrachtungen einbezieht.

Ist nun bei einem Kristall eine solche „Sekundärstruktur" (also Striktionsspannungen infolge spontaner Polarisation) vorhanden, so muß er gleichzeitig ein ferromagnetismusartiges Verhalten der Dielektrizitätskonstanten zeigen, wie es bei den von Joffé und seinen Schülern untersuchten Kristallen der Seignettesalzfamilie der Fall ist. Ein solches Verhalten kommt aber bei den meisten Kristallen nicht vor, wenigstens bei den üblichen Temperaturen nicht; deshalb kann hierin nicht die Ursache derjeniger Erscheinungen liegen, die die Sekundärstrukturhypothese erklären wollte. Diese Erscheinungen, z. B. die Kluft zwischen theoretischer und technischer Festigkeit, Schubfestigkeit, Durchschlagsfestigkeit usw., sind ja allgemein und bei jeder Temperatur vorhanden.

Zusammenfassung. Von den beiden Effekten, aus denen Zwicky die Existenz einer „Sekundärstruktur" der Kristalle und auf diesem Wege die Erklärung der strukturempfindlichen Kristalleigenschaften herleiten wollte, wird der erste durch Rechenfehler hervorgetäuscht; der zweite ist eine wohlbekannte Eigenschaft ferromagnetischer Stoffe, die mit der Existenz strukturempfindlicher Eigenschaften erfahrungsgemäß nichts zu tun hat. Damit werden beide theoretischen Begründungen der Sekundärstrukturhypothese hinfällig.

Berlin-Charlottenburg, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Messung des Radiums in Mineralen von geringem Urangehalt nach dem Verfahren der γ-Strahlen.

Von **F. Běhounek** in Prag.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1932.)

Es wird eine elektrometrische Apparatur beschrieben, die eine Feststellung von $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ g Ra-Gehalt pro Gramm (0,1% U_3O_8) im bei der Sortierung des Pechblendenerzes gewonnenen Abfallmaterial mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10% gestattet. Die innere Absorption der γ-Strahlen im untersuchten Material wurde gemessen, wobei festgestellt wurde, daß ihre Variation einen bedeutenden Einfluß auf die Richtigkeit der Angabe des Radiumgehalts hat, was bei den früheren Arbeiten nicht berücksichtigt wurde. Die vorhergehenden Anordnungen (Ludewig, Bothe, Dorsey und Sokolow) werden erörtert, wobei auf einige dort vorkommende unrichtige Annahmen hingewiesen wird. Die beschriebene Apparatur weist im Vergleich mit allen bisherigen die größte Empfindlichkeit auf und ist für die praktische Benutzung in der Fabrik besonders vereinfacht.

Einleitung. Die Verwendung der γ-Strahlen zum Messen von Materialien mit geringem Radiumgehalt war schon wegen ihrer Bequemlichkeit Gegenstand mehrerer Studien. Bei Verwendung eines genügend genauen und empfindlichen Elektrometers ist dies Verfahren in bezug auf Genauigkeit der Bestimmung des Radiumgehaltes nach dem Emanationsverfahren gleichwertig, wobei die chemische Behandlung entfällt, die bekanntlich mit Rücksicht auf den Überschuß der stets vorhandenen Kieselsäure sehr umständlich ist.

Die zum Messen von Stoffen mit geringem Radiumgehalt nach dem Verfahren der γ-Strahlen verwendeten Apparaturen wurden von Bothe[1]), Dorsey[2]), Ludewig[3]) und Sokolow[4]) beschrieben, wobei die Anordnung Sokolows eigentlich eine Modifikation der Anordnung von Dorsey ist. Bei allen diesen Anordnungen ist das Prinzip im Wesen dasselbe, daß ein luftdicht abgeschlossener Behälter mit dem radioaktiven Stoff sich in möglichster Nähe eines Blatt- oder Fadenelektrometers befindet (Ludewig), gegebenenfalls unmittelbar von der Ionisationskammer umgeben wird (Bothe und andere), damit die Strahlung am günstigsten ausgenutzt wird, wobei der Ionisationsstrom gemessen wird und der Radiumgehalt mit Hilfe eines Radium- oder Pechblendenstandards berechnet wird.

---

[1]) W. Bothe, Phys. ZS. **16**, 33, 1915.
[2]) N. E. Dorsey, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 633, 1922.
[3]) P. Ludewig, ZS. f. Phys. **20**, 394, 1923.
[4]) W. A. Sokolow, ZS. f. Phys. **54**, 385, 1929.

Empfindlichkeit und Genauigkeit der bisherigen Methoden. Beim Sortieren des Erzes im staatlichen Bergwerk Joachimstal bleibt ein Abfallmaterial übrig, welches maximal einige Prozent U_3O_8 enthält. Dies Material wird zwar zur Gewinnung des Radiums nicht verwendet, aber seine Analyse ist dennoch zur Gesamtbilanz der Leistungsfähigkeit der Sortieranlage notwendig. Da jedoch bei diesen geringen Konzentrationen die chemische Analyse des Urans langwierig und ziemlich mühsam ist, wurde versucht, eine Vorrichtung auszubilden, die mittels der γ-Strahlung von RaC den Urangehalt im Abfallmaterial mit genügender Genauigkeit zu messen gestatten würde. Unter Voraussetzung des Gleichgewichtszustandes, wobei 1 g U_3O_8 gleichwertig $3{,}40 \cdot 10^{-7}$ g Ra-Element ist, ergibt sich, daß 1% U_3O_8 äquivalent $2{,}88 \cdot 10^{-7}$ g Ra-Element ist. In Anbetracht der Forderung, auch noch einige Zehntel Prozent U_3O_8 mit genügender Genauigkeit feststellen zu können, erwiesen sich die bisher bekannten Apparaturen als unbrauchbar.

Das Verfahren nach Ludewig verwendet einerseits zu geringe Ausmaße der Erzbehälter (der maximale Inhalt beträgt bei einem Durchmesser der Behälter von 14 cm und einer Höhe von 1,5 cm nur ungefähr 225 cm^3), und andererseits kann die unmittelbare Nähe des Prüfbehälters beim Boden des Elektrometers zu beträchtlichen Abweichungen führen. Dies Verfahren berücksichtigt ferner die innere Absorption nicht. Ludewig[1]) glaubt auf Grund von Mischungsversuchen, daß bei einer Höhe von 4 mm des Behälters mit dem zu untersuchenden Material die innere Absorption belanglos ist, obschon das Prüfmaterial ein Erz von 36,31% U-Gehalt oder nur Sand mit wenigprozentigem Uran ist. Dies entspricht aber nicht der Wirklichkeit, und direkte Messungen, durchgeführt mittels paralleler γ-Strahlen von RaC, welche ungefähr gleichartig filtriert wurden wie in der Vorrichtung von Ludewig, haben den Beweis erbracht, daß in der inneren Absorption bedeutende Unterschiede entsprechend dem Gehalt an U_3O_8 auftreten, die selbst bei einer Schicht von wenigen Millimetern Höhe zur Geltung kommen. Über diese Messungen wird später berichtet.

Die Empfindlichkeit der Anordnung nach Ludewig ist ebenso wie bei den anderen Autoren auf unrichtiger Grundlage bestimmt. In allen Fällen wird berechnet, welche Geschwindigkeit der Bewegung des Fadens oder Blattes des Elektrometers nach Abzug des spontanen Stromes dem Ionisationsstrom einer bestimmten Menge Pechblende gegebenenfalls 1 mg Radiumelement entspricht, wonach aus diesem gefundenen Wert

[1]) l. c. S. 397.

berechnet wird, auf welche kleinste Menge Radium das Elektrometer noch ansprechen würde. Dabei wird auf den Umstand nicht Rücksicht genommen, daß die Grenze der Verwendbarkeit des Elektrometers *ausschließlich* durch die spontane Zerstreuung der gesamten Apparatur, oder besser gesagt, durch die Konstanz der spontanen Zerstreuung gegeben ist.

Falls sich diese nur in geringem Maße ändert, ist es möglich, mit einer gewissen Genauigkeit auch jene Ionisationsströme zu bestimmen, die nur ein Bruchteil des spontanen Ionisationsstromes sind. Von diesem Umstand ist in den erwähnten Arbeiten keinerlei Angabe zu finden; mitgeteilt wird nur die Zahl, welche die Bewegungsgeschwindigkeit des Fadens oder des Blättchens des Elektrometers für eine bestimmte Menge Radium angibt, was nur eine Art Konstante des Ionisationsstromes vorstellt, hingegen für die eigentliche Bestimmung der Kleinstmenge Radium, die mit der Vorrichtung noch meßbar ist, nicht ausreichend ist.

Im *Apparat nach Bothe* ist zwar die Strahlung des Rezipienten mit der aktiven Masse weit zweckmäßiger ausgenutzt als bei der Anordnung nach Ludewig, weil hier der Rezipient ein Bestandteil der inneren Elektrode des Elektrometers ist, aber der verfügbare Raum ist hier sehr klein, nur 64 cm^3. Ferner erfordert das Wechseln des Rezipienten stets ein Öffnen des Elektrometers, was besonders in einem einigermaßen aktiven Raum zu Veränderungen des spontanen Abfalles des Elektrometers führen kann, die sich nicht feststellen lassen, weil sich gleichzeitig der veränderte spontane Strom des Apparates mit dem Ionisationsstrom der aktiven Masse kombiniert. In vielen Fällen pflegt auch der Verschluß des Behälters mit der aktiven Masse nicht luftdicht zu sein, so daß von dieser nach einer gewissen Zeit das Elektrometer so aktiv werden kann, daß es für schwach aktive Stoffe nicht mehr brauchbar ist.

Beim Elektrometer von Dorsey ist zwar die Gefahr der Aktivierung des Elektrometers auf ein Minimum beschränkt, weil der Stoffbehälter in den Hohlraum des Mantels der Ionisationskammer gelegt wird; dafür ist die Empfindlichkeit des Apparates gering, teils infolge seiner großen Kapazität, teils wegen des geringen Inhaltes des Rezipienten (nur 75 cm^3).

Sokolow versuchte die Empfindlichkeit des Dorseyschen Elektrometers dadurch zu erhöhen, daß er dessen Abmessungen vergrößerte, durch Benutzung einer Gabelelektrode statt der Walzenelektrode die Kapazität herabsetzte und den Inhalt des Rezipienten (hier aus Glas) für die aktive Masse auf 176 cm^3 erhöhte. Seine Anordnung hatte dafür aber den Nachteil, daß bei einem etwas mehr aktiven Material der Sättigungsstrom nicht erreicht wurde, so daß die Zweigabelelektrode gegen eine Achtgabel-

elektrode ausgetauscht werden mußte. Abgesehen von der dadurch bewirkten Änderung der Kapazität[1]) und somit auch der Empfindlichkeit des Elektrometers ist dies Austauschen der Elektroden wiederum mit einem Öffnen der Vorrichtung verbunden und kann ebenfalls eine Änderung des spontanen Stromes bewirken.

Ähnlich wie die anderen Autoren berücksichtigt auch Sokolow nicht, daß die innere Absorption im Prüfmaterial sich wesentlich mit der Änderung des Gehaltes an U_3O_8 verändert, und da er bei seinen Messungen Radium-Bariumchlorid als Standard benutzt und für die Absorption der γ-Strahlen in dem Prüfmaterial eine einheitliche Korrektur einsetzt, müssen die Ergebnisse für höhere Konzentration des Urans in Wirklichkeit bedeutend niedriger sein, als der tatsächliche Urangehalt beträgt. Je mehr die Konzentration des Urans sinkt, desto geringer werden diese Abweichungen, wie im weiteren gezeigt wird, bis diese Abweichungen endlich für geringere Konzentration als 2% U_3O_8 bei den gegebenen Abmessungen des Rezipienten praktisch verschwinden.

Sokolow hält seine Anordnung für die empfindlichste von allen bisherigen und gibt ohne nähere Begründung an, daß man noch Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-10}$ g Ra-Element in 1 g Prüfmaterial mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10% messen kann. In Wirklichkeit trifft dies nicht zu; an gleicher Stelle gibt Sokolow[2]) an, daß die natürliche Zerstreuung des Elektrometers 0,2 bis 0,3 Teilstriche pro Minute betrug, woraus zu schließen wäre, daß der Mittelwert des spontanen Stromes der Apparatur (0,25 $\pm$ 0,05) Teilstriche pro Minute ist. Da nun der den γ-Strahlen von 1 mg Ra-Element entsprechende Ionisationsstrom eine Bewegung des Elektrometerblattes um 1265 Teilstriche pro Minute[3]) bewirkte (bei Verwendung einer Zweigabelelektrode), so entspricht der Mittelwert des spontanen Stromes der Menge $(1{,}98 \pm 20\%) \cdot 10^{-7}$ g Ra-Element. Die gleiche Gesamtmenge Radium kann daher mit Rücksicht auf die 20%ige Schwankung des spontanen Abfalles mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10% gemessen werden. Die zugehörige Konzentration kann man einerseits aus der spezifischen Masse des Materials und andererseits aus dem Volumen des Rezipienten berechnen. Sokolow[4]) gibt an, daß er als Rezipienten einen Glaszylinder von 4 cm Durchmesser und 14 cm Höhe benutzte, also der verfügbare Raum

[1]) Aus Tafel 3 auf S. 384 (l. c.) ist ersichtlich, daß bei Benutzung einer Achtgabelelektrode die Kapazität des Instruments im Verhältnis 2,47 : 1 gestiegen ist.

[2]) l. c. S. 392.

[3]) Ebenda S. 294, Tabelle 3.

[4]) l. c. S. 391.

höchstens 176 cm^3 betrug. Bei niedrigen Konzentrationen des Urans beträgt das spezifische Gewicht des gepulverten Minerals bei üblicher Aufschüttung durchschnittlich 1,5 g/cm^3, so daß also das Gewicht des Minerals im Rezipienten höchstens ungefähr 260 g betragen konnte. Hieraus ergibt sich für die niedrigste, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10% bestimmbare Konzentration des Radiums der Wert von $8 \cdot 10^{-10}$ g Ra-Element, anstatt des Wertes von $2 \cdot 10^{-10}$ g, den Sokolov angibt.

Die neue Meßeinrichtung beruht auf einem ähnlichen Prinzip, wie es Dorsey verwendete, aber mit Rücksicht auf die große Kapazität der Ionisationskammer wurde deren Rauminhalt auf ungefähr 28 Liter erhöht, um den zu messenden Ionisationseffekt zu vergrößern.

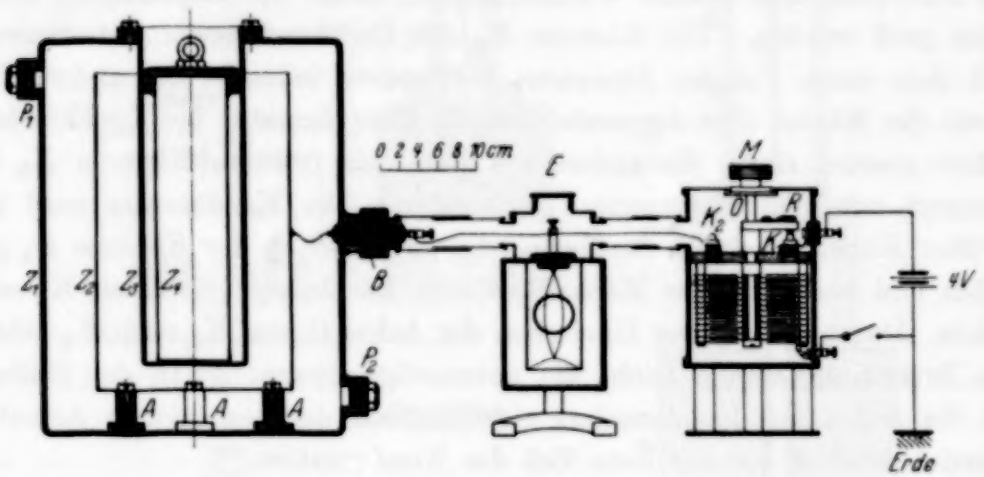


Fig. 1.

Die Ionisationskammer (Fig. 1) war ein luftdichter Zinkzylinder Z_1 von 31 cm innerem Durchmesser und 41 cm Höhe, an dessen Oberseite ein geschliffener Messingring angelötet ist, an den ein ähnlicher geschliffener Messingring mit dem angelöteten Zinkzylinder Z_3 angeschraubt ist. Die Kammer wurde deshalb luftdicht ausgeführt, damit die Variationen des spontanen Stromes auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden. Nach Fertigstellung wurde die Kammer mit nichtaktiver, entsprechend getrockneter und CO_2-freier Luft gefüllt. Zwei Ansätze, P_1, P_2, die gleichfalls luftdicht abgeschlossen sind, gestatten einen eventuellen Anschluß von Gefäßen mit trocknenden Mitteln, für den Fall, daß in die Kammer feuchte Luft eindringen sollte.

Als innere Elektrode dient ein konzentrischer Zinkblechzylinder Z_2 von 0,5 mm Wandstärke, der auf drei Bernsteinstützen A_1 steht und mit der in der Bernsteindurchführung B eingelassenen Elektrode leitend ver-

bunden ist. Sie hat außen eine Klemme und von dieser führt ein Draht zur Elektrode eines Wulfschen Zweifadenelektrometers. Zum Laden der gesamten Apparatur dient ein 4 Volt-Trockenelement, dessen Potential mit dem Drehkondensator M von veränderlicher Kapazität auf ungefähr 80 Volt vergrößert wird.

Durch Messung wurde festgestellt, daß bei dieser Spannung ein Sättigungsstrom in der Ionisationskammer noch bei einer gemessenen Gesamtmenge von 0,2 mg Ra-Element vorhanden ist, also bei bedeutend höheren Konzentrationen von U_3O_8 als für welche die Vorrichtung bestimmt ist. Das verhältnismäßig niedrige Ladungspotential wurde hier aus dem Grunde angewandt, weil die Voltempfindlichkeit des Elektrometers auf ungefähr 0,6 Volt/Teilstriche erhöht werden mußte, damit die Ablesezeiten nicht allzu groß werden. Die Klemme K_1 des Drehkondensators ist dauernd mit dem einen Pol des Elementes verbunden, indessen der andere Pol sowie die Mäntel aller Apparate und die feste Armatur des Drehkondensators geerdet sind; die andere auf Bernstein isolierte Klemme K_2 ist dauernd mit dem Elektrometer verbunden. Der Kondensator wird bei größter Kapazität durch Berührung des Armes R an der Klemme K_1 geladen und bei geringster Kapazität durch Berührung von R an K_2 entladen. Durch mehrfaches Umdrehen der Achse O von K_1 nach K_2 erhält die Ionisationskammer leicht die notwendige Spannung; in der Nullage ist die Achse des Kondensators einschließlich der beweglichen Armatur geerdet, ähnlich wie der feste Teil des Kondensators.

Die leitende Verbindung zwischen der Ionisationskammer, dem Elektrometer und dem Kondensator ist durch bewegliche geerdete Röhren elektrostatisch geschützt.

Das zu prüfende Material wird pulverisiert, gewogen und dann in einen Messingzylinder Z_4 gefüllt, dessen Wandstärke 1 mm, innerer Durchmesser 8 cm und Höhe 30 cm betragen. Der Zylinder wird oben von einem Deckel mit Gewinde und Einschliff luftdicht abgeschlossen und wird in gefülltem Zustande in den Zylinder Z_3 der Ionisationskammer gestellt. Das Material wird in der Regel 2 cm niedriger als der obere Rand eingeschüttet, und der restliche Raum wird mit Watte ausgefüllt, damit der harte Mineralstaub beim Handhaben oder Öffnen nicht auf die Schliffläche gelangt und sie beschädigt[1]).

[1]) Es muß bemerkt werden, daß das Material oft nicht im radioaktiven Gleichgewicht steht, wahrscheinlich darum, weil bei der Sortierung mittels Wasser die Emanation teilweise ausgespült wird.

Der verfügbare Rauminhalt beträgt hier ungefähr 1400 cm³, ist also bedeutend höher als bei allen früheren Anordnungen; das Gesamtgewicht des Minerals schwankt zwischen 1,8 bis 2,7 kg, je nach dessen Prozentgehalt an U_3O_8.

Kalibrierung des Instrumentes. Es ist klar, daß bei einem so großen Durchmesser (8 cm), den der zum Füllen mit Mineral bestimmte Zylinder hat, ein beträchtlicher Teil der γ-Strahlung schon vom Mineral selbst absorbiert wird und daß also eventuelle Unterschiede in der inneren Ab-

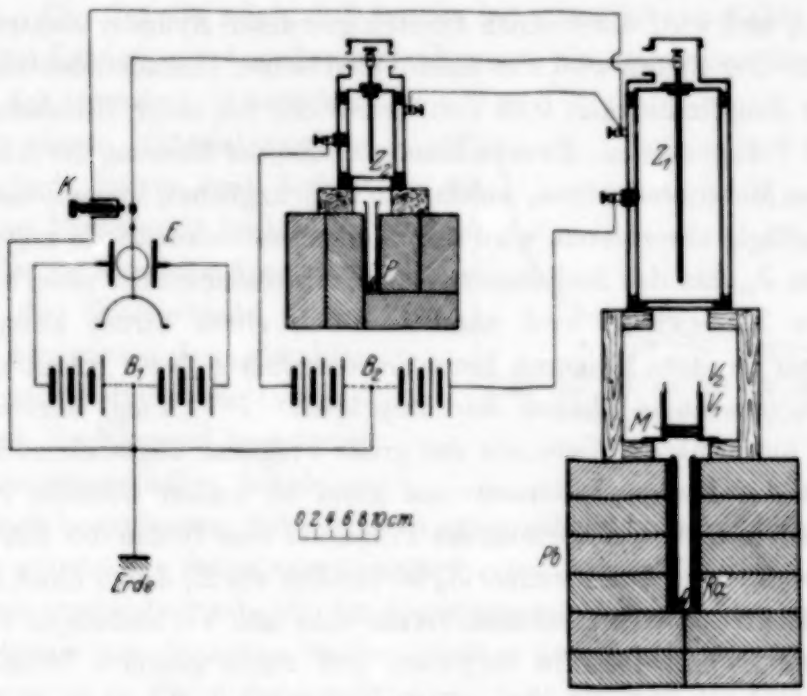


Fig. 2.

sorption eine bedeutende Rolle spielen werden. Daß die innere Absorption nicht konstant sein wird, geht schon aus obigen Angaben hervor, wo das Gewicht des Minerals bei gleichem Volumen verschieden ist und somit auch das spezifische Gewicht variiert.

Um festzustellen, inwiefern die innere Absorption vom Urangehalt des Minerals abhängig ist, wurden Messungen des Absorptionskoeffizienten von verschiedenen Mineralien mit Hilfe eines parallelen Bündels γ-Strahlen ausgeführt, die durch eine 4 mm starke Messingplatte filtriert wurden, was ungefähr der Filtration entspricht, welcher die γ-Strahlung im Apparat selbst (2,5 mm Zink + 1 mm Messing) unterworfen ist. Die zu diesem Versuch benutzte Anordnung ist in Fig. 2 halbschematisch dargestellt. Das Radiumpräparat Ra (ungefähr 48 mg) ist allseitig durch eine mindestens

13 cm dicke Bleischicht *Pb* abgeschirmt und seine Strahlung ist durch den quadratischen Kanal von 21 · 21 mm² Querschnitt und 195 mm Länge ausgeblendet, so daß sie fast parallel verläuft. Die Masse *M*, deren Absorption gemessen wird, ist in den Messingzylinder V_1 eingefüllt und durch den Zylinder V_2 zusammengedrückt, der genau in den ersteren paßt; die Dicke der Masse *M* wird als Entfernung der oberen Zylinderränder abgelesen, denn bei leerem Zylinder V_1 fällt dessen Rand mit dem Rand des eingeschobenen Zylinders V_2 zusammen. Die Ionisationskammer Z_1 bildet ein Zylinder von ungefähr 3 Liter Inhalt mit einer mittels Bernstein isolierten Elektrode, und wird durch einen zweiten geerdeten Zylinder elektrostatisch geschützt. Der Strom wird mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer *E* von einer Empfindlichkeit 0,06 Volt/Teilstriche bei einer Hilfsladung (B_1) von ± 25 Volt gemessen. Zwecks Ermöglichung der Messung der Absorption bei dünnen Materialschichten, welche den ursprünglichen Ionisationsstrom J_0 nur geringfügig absorbieren, wird eine Kompensationsmethode angewendet. Der Strom J_0, den das Radiumpräparat in Abwesenheit der absorbierenden Prüfmasse *M* bewirkt, wird nämlich durch einen Strom kompensiert, der in einer zweiten, kleineren Ionisationskammer Z_2 vom Inhalt ungefähr 0,36 Liter von einem kleinen Radiumpräparat *P* (2,4 mg) hervorgerufen wird, das auf ähnliche Weise wie das große Präparat abgeschirmt ist. Die Intensität des Kompensationsstromes kann in weiten Grenzen geändert werden, indem man den Abstand des Präparats vom Boden der Ionisationskammer verändert. Die Kammer Z_2 ist ähnlich wie Z_1 durch einen äußeren Zylinder elektrostatisch geschützt, ferner sind alle Verbindungen zwischen E_1, Z_2 und Z_1 mit Paraffin vergossen und durch geerdete Messingrohre elektrostatisch geschützt. Die Kammern Z_1 und Z_2 werden mit der Batterie B_2 auf konstantem Potential entgegengesetzter Polarität gehalten. Der isolierte Teil der Apparatur kann durch den mechanischen Schlüssel *K* geerdet werden. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt,

Tabelle 1.

Nr.	Gehalt an U_3O_8 in Gew.-%	Dicke der absorbierenden Schicht in cm				μ cm^{-1}	ϱ g/cm³	μ/ϱ
		0	0,5	2,0	4,0			
1	0,15	100	—	85,3	74,6			
2	1,54	100	—	84,2	73,0	0,082	1,5	0,055
3	3,00	100	94,6	84,3	72,0			
4	6,00	100	94,3	79,2	63,1	0,113	1,76	0,064
5	11,6	100	92,1	77,2	60,7	0,122	1,88	0,065
6	30,0	100	89,7	70,8	52,2	0,152	2,30	0,066
7	60,7	100	86,1	59,9	38,7	0,223	3,22	0,069

wo auch die Ionisationswerte für Materialschichten von 0,5, 2,0 und 4,0 cm Stärke angegeben sind, falls der Ionisationsstrom bei einer 0 cm starken Schicht mit 100 angenommen wird. Der Absorptionskoeffizient μ gilt für Schichtdicken die größer als 1 cm sind.

Der Gehalt an U_3O_8 bei den Proben Nr. 2, 5 und 7 wurde durch chemische Analyse ermittelt, bei Probe Nr. 1 aus der Messung des Radiumgehaltes; die Proben Nr. 3, 4 und 6 wurden als künstliche Mischungen hergestellt. In der letzten Spalte der Tabelle 1 ist der Massenabsorptionskoeffizient angegeben; wie ersichtlich ist, wächst er mit zunehmendem spezifischen Gewicht. Die Tabelle zeigt, daß bereits bei einer 0,5 cm dicken Schicht, wie sie bei Ludewigs Anordnung vorkommt, ein mehrprozentiger Unterschied der inneren Absorption zwischen einem Material von geringem und jenem mit hohem Gehalt an Pechblende besteht.

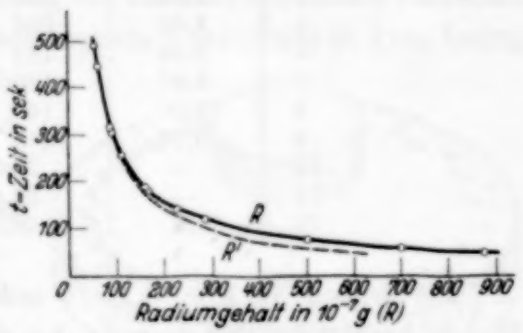


Fig. 3.

Bei der vorliegenden Apparatur müßten die Unterschiede in der inneren Absorption der γ-Strahlen das Ergebnis für den Gesamtgehalt an Ra-Element und somit auch den prozentualen Gehalt an U_3O_8 stark beeinflussen, falls sie nicht entsprechend berücksichtigt würden. Deshalb wurde eine Reihe von Standardproben hergestellt, mit deren Hilfe die Kurve ermittelt wurde, die für den gegebenen Apparat die unmittelbare Abhängigkeit des wirklichen Radiumgehaltes vom Ionisationsstrom angibt. Die Kurve ist in Fig. 3 dargestellt, wobei hier als Maß der Ionisation die für die Bewegung der Fäden des Elektrometers in einem gewissen Intervall abgelesene Zeit benutzt ist (allerdings wegen des spontanen Stromes korrigiert), eine Größe also, welcher der Ionisationsstrom eigentlich verkehrt proportional ist; für den Gesamtgehalt an Radium im ganzen Gefäß wurde als Einheit eine Menge von 10^{-7} g Ra-Element gewählt. In Fig. 3 ist die theoretische Kurve gestrichelt eingetragen (gleichseitige Hyperbel), die der Voraussetzung entspricht, daß die innere Absorption bei allen Proben gleich und der Radiumgehalt der Probe der korrigierten Zeit verkehrt proportional ist. Als Basis für diese Kurve wurden Proben von geringster Konzentration des Urans genommen, wo die innere Absorption — wie dies Tabellen I und 2 zeigen — praktisch konstant ist.

Die den beiden Kurven entsprechenden Zahlenwerte sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. In der Spalte unter p ist der Gehalt an U_3O_8

in Prozenten des Gesamtgewichts, in der dritten unter t die abgelesene Zeit (sec) korrigiert auf den spontanen Strom, in der vierten der tatsächliche Radiumgehalt R in 10^{-7} g Ra-Element, und schließlich ist in der letzten Spalte der scheinbare Radiumgehalt R', abgeleitet aus der theoretischen Kurve, in denselben Einheiten angegeben.

Tabelle 2.

Nr.	p	t	R	R'
1	0,99	491	55,4	55,4
2	1,18	446	61,8	61,8
3	1,54	317	87,1	87,1
4	1,63	304	91,5	91,5
5	2,00	256	111,9	108,6
6	3,04	187	160,9	148,6
7	2,97	180	166,1	154,5
8	4,00	140	223,8	198,6
9	5,14	118	283,9	235,5
10	—	75,0	500	371
11	—	56,8	700	490
12	11,6	48,3	876	576

Die Proben Nr. 1, 5, 7, 8, 10 und 11 sind künstliche, aus den übrigen Proben hergestellte Mischungen, bei den anderen wurde als Grundlage der aus der chemischen Analyse auf U_3O_8 gefundene Mittelwert genommen.

Aus der Tabelle 2 ersieht man, daß bei Vernachlässigung der Veränderung der inneren Absorption mit steigender Konzentration der bei der Berechnung des Radiumgehaltes auf Grund schwach aktiver Standards begangene Fehler beträchtlich zunimmt. So ergibt sich bei der letzten Probe, deren Inhalt in Wirklichkeit $876 \cdot 10^{-7}$ g Ra-Element betrug, nur $576 \cdot 10^{-7}$ g, also ein um 34% kleineres Resultat als der tatsächliche Wert. Würde man hingegen nur Standards von höchster Aktivität zugrunde legen[1]), so erhielte man für wenig konzentrierte Proben die umgekehrte Abweichung, d. h. es würde mehr Radium angezeigt, als dem tatsächlichen Gehalt entspricht. Daß die chemische Analyse gerade bei schwach konzentrierten Proben infolge der großen Menge Kieselsäure und des Eisens versagt, zeigt am besten die Probe Nr. 1 (Tabelle 1). Hier wurde sowohl gravimetrisch als auch potentiometrisch[2]) eine annähernd gleiche Zahl

[1]) Dies trifft z. B. beim Verfahren nach Ludewig zu (l. c.)

[2]) Die gravimetrische Analyse wurde nach dem bekannten Pateraverfahren durchgeführt, wo das Eisen von Uran mit Soda getrennt wird, die potentiometrische Analyse durch Titration mit Titanchlorid ($TiCl_3$) nach Kolthoff-Tomíček (Rec. Trav. chim. **43**, 775, 803. 814, 1924), welche die Bestimmung des Urans in Gegenwart von Eisen gestattet.

gefunden, nämlich 0,29% U_3O_8, in Wirklichkeit aber ist, wie aus dem festgestellten Gehalt an Radiumelement und dem Gewicht des Materials folgt, der Gehalt an U_3O_8 gerade halb so groß, nämlich nur 0,15%. Bei Massen also, die weniger als 1% U_3O_8 enthalten, ist somit die Bestimmung des Pechblendengehaltes mittels Messung des Radiumgehaltes unvergleichlich genauer als die chemische Analyse und ist dabei viel einfacher.

In bezug auf Empfindlichkeit übertrifft die beschriebene Apparatur alle bisherigen, da die Luftdichtigkeit der Ionisationskammer eine bedeutende Konstanz des spontanen Stromes zur Folge hat, falls allerdings der Raum, wo sich der Apparat befindet, nicht etwa durch radioaktive Produkte von kurzer Zerfallszeit, gegebenenfalls durch Radiumemanation stark infiziert ist, deren Konzentration mit der Lüftung des Raumes bedeutend schwankt. Im Laboratorium des Staatlichen Radiologischen Institutes in Prag betrug der spontane Strom durchschnittlich (18 ± 1) Minuten pro Teilstrich, was $(8{,}40 \pm 0{,}47) \cdot 10^{-7}$ g Ra-Element entspricht. Es ist somit möglich, eine Gesamtmenge Radiumelement von ungefähr $5 \cdot 10^{-7}$ g mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ zu messen, was bei dem Durchschnittsgewicht der Probe von 2 kg einer Gewichtskonzentration von ungefähr $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ g Ra-Element pro 1 g Masse und einer Raumkonzentration von $3{,}6 \cdot 10^{-10}$ g Ra-Element pro 1 cm³ Masse entspricht. Der zugehörige Urangehalt beträgt 0,1% U_3O_8.

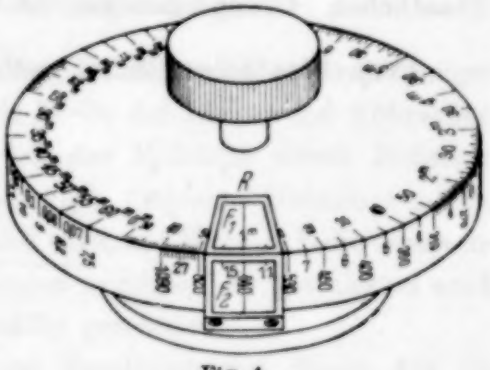


Fig. 4.

Zum schnellen Bestimmen des Radiumgehaltes der gemessenen Probe wurde eine um die Vertikalachse drehbare Ablesescheibe hergestellt (Fig. 4), die auf der Oberseite eine Teilung trägt, welche die Zeit angibt, und am Umfang eine Teilung, die der jeweils zugehörigen Menge Radium in 10^{-7} g entspricht. Die Scheibe ist versilbert, so daß sich die in Glasfenstern des Rahmens R gespannten Ablesefäden F_1 und F_2 darin spiegeln, womit ein parallaktischer Fehler vermieden wird. Nach Feststellung der Zeit, die der Bewegung der Fäden im gegebenen Intervall entspricht (hier 3 Teilstriche), dreht man die Scheibe soweit, bis der Faden F_1 mit der festgestellten Zeit zur Deckung kommt, worauf man unter dem Faden F_2 unmittelbar den Radiumgehalt abliest. Von diesem Wert ist allerdings der spontane Abfall abzuziehen, der auf gleiche Art ermittelt wird. Um eine entsprechende Genauigkeit der Ablesung zu erreichen, sind die der Zeit entsprechenden Teilstriche nicht gleichwertig, sondern es wurde für

die kurzen Zeiten ein größerer Maßstab gewählt als für die langen. Die dem Radiumgehalt entsprechende Teilung ist an und für sich nicht gleichmäßig, da sie eine Kurve darstellt, und deshalb ist stets zwischen zwei Nachbarwerten immer ein dem kleinsten Teil entsprechender Interpolationswert eingraviert. Die Teilung schreitet allerdings im entgegengesetzten Sinne vorwärts, wie die Richtung der Zeitskale, und gibt genaue Werte für den Radiumgehalt nur solange der spontane Strom in gewissen Grenzen bleibt. Auf diese Weise ist die zum Berechnen des Radiumgehaltes notwendige Zeit auf ein Mindestmaß beschränkt; im Grunde genommen ist diese Ableseeinrichtung nur eine Schematisierung der Experimentalkurve aus Fig. 3. Alle Bestandteile der Apparatur sind auf gemeinsamer Grundplatte befestigt, so daß sie leicht übertragbar und sofort gebrauchsfertig ist, ohne weitere Hilfseinrichtungen. Die Vorrichtung wird laufend in den Staatlichen Uranbergwerken in St. Joachimstal benutzt.

Prag, Staatliches Radiologisches Institut, Oktober 1932.

Zur Quantentheorie des Rotationszerfalls zweiatomiger Moleküle.

Von **G. Müller** in Stockholm.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Oktober 1932.)

Mittels der bekannten quasimechanischen Näherungsmethode zur Lösung der Schrödingergleichung wird ein Ausdruck für die Linienbreite bei dem Rotationszerfall von zweiatomigen Molekülen abgeleitet, der sich durch einen Faktor 4 von dem entsprechenden durch größenordnungsmäßige Schätzung von Kronig gegebenen Ausdruck unterscheidet. Ein Vergleich mit Messungen von R. Rydberg zeigt eine gute Übereinstimmung.

Einleitung. Bekanntlich gibt es in den Bandenspektren zweiatomiger Moleküle gewisse Erscheinungen, anomale Breite der Linien und Abbrechen der Banden, deren Auftreten dem Zerfall der Moleküle durch Rotation zugeschrieben wird. Nachdem Oldenberg[1]) diejenige Rotationsenergie abgeschätzt hat, bei der ein Molekül instabil wird, hat Kronig[2]) die quantenmechanische Erklärung dieser Erscheinungen gegeben. Er hat hierbei auch die Breite der Linien größenordnungsmäßig geschätzt.

Mit ziemlich großer Sicherheit sind Erscheinungen dieser Art im Bandenspektrum des HgH-Moleküls festgestellt. Im hiesigen Physikalischen Institut ist es Rydberg[3]) gelungen, aus spektroskopischen Daten die Energiekurve des HgH-Moleküls ziemlich genau zu konstruieren. Mit Hilfe dieser Kurve hat er die Breite der Linien mittels der Kronigschen Abschätzung berechnet und mit den Messungsresultaten verglichen. Wie zu erwarten war, gibt der Kronigsche Ausdruck die richtige Größenordnung; es zeigte sich jedoch, daß die berechneten Werte zu klein ausfallen. Es ist daher vielleicht nicht ohne Interesse, die Rechnungen etwas näher auszuführen, um zu einem genaueren Ausdruck für die Linienbreite zu gelangen.

Das Kernschwingungs- und Rotationsspektrum eines zweiatomigen Moleküls wird, wie bekannt, durch die folgende Wellengleichung beschrieben:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{k^2}[E - V_j(x)]\psi = 0, \tag{1}$$

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929.
[2]) R. d. L. Kronig, ebenda **62**, 300, 1930.
[3]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. (in Vorbereitung).

wo m die resultierende Masse der beiden Kerne und $k = h/2\pi$ ist. $V_j(x)$ bezeichnet das um die Rotationsenergie vermehrte Potential der Kerne, das ist

$$V_j(x) = V(x) + \frac{k^2}{2m} \frac{J(J+1)}{x^2},$$

wo J die Rotationsquantenzahl bedeutet. Während V_j für niedrige J-Werte im allgemeinen nur ein Minimum hat, bekommt man für höhere J-Werte die in Fig. 1 gezeichnete Kurve.

Wenn die Schwingungsenergie E einen Wert hat, der durch den horizontalen Strich in der Figur angedeutet ist, so gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß die Kerne die Energieschwelle durchsetzen, wobei das Molekül dissoziiert.

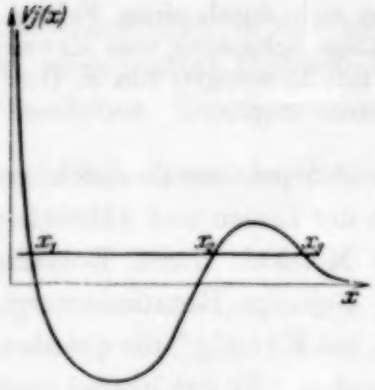


Fig. 1.

Um nun einen quantitativen Ausdruck für die mit dieser Wahrscheinlichkeit zusammenhängende Linienbreite zu bekommen, suchen wir mittels der wohlbekannten quasimechanischen Methode eine Näherungslösung der Wellengleichung (1). Es ist allgemein

$$\psi = c_1 p^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{k}\int p\,dx} + c_2 p^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{i}{k}\int p\,dx},$$

wo $p = \sqrt{2m[E - V_j(x)]}$. Um eine für die ganze x-Achse gültige Lösung zu bekommen, muß man, wie Kramers[1]) gezeigt hat, an den Punkten $x_1 x_2 x_3$, wo $E - V_j(x) = 0$, das sogenannte Stokessche Phänomen, d. h. plötzliche Änderungen der Konstanten c_1 und c_2, berücksichtigen. Betrachten wir die Stelle $x = x_1$ und eine Wellenfunktion, die links von x_1 gegen Null geht, so hat man nach Kramers

$$\psi_1 = |p|^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{k}\left|\int_{x_1}^{x} p\,dx\right|} \to 2p^{-\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{1}{k}\int_{x_1}^{x} p\,dx - \frac{\pi}{4}\right)$$

$$x < x_1 \qquad\qquad x_1 < x < x_2.$$

Für eine Lösung, die links von x_1 ansteigt, bekommt man ähnlich

$$\psi_2 = \left|p^{-\frac{1}{2}}\right| e^{\frac{1}{k}\left|\int_{x_1}^{x} p\,dx\right|} \to 2p^{-\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{1}{k}\int_{x_1}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right)$$

$$x < x_1 \qquad\qquad x_1 < x < x_2,$$

[1]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926.

ein Resultat, das man leicht durch die von Zwaan[1]) gegebene vereinfachte Methode zur Behandlung dieses Stokesschen Phänomens beweisen kann. Da jedes ψ durch zwei Funktionen der Typen ψ_1 und ψ_2 additiv zusammengesetzt wird, kann auf diese Weise ein bestimmtes ψ über die ganze x-Achse fortgesetzt werden.

Man muß jetzt fordern, daß ψ für $x < x_1$ bis auf eine Normierungskonstante die folgende Form hat:

$$\psi = \left| p^{-\frac{1}{2}} \right| e^{-\frac{1}{k}\left|\int_{x_1}^{x} p\,dx\right|},$$

denn da p rein imaginär ist, würde jede andere Lösung links von x_1 über alle Grenzen wachsen. Für $x > x_3$ muß ψ eine nach rechts laufende Welle entsprechen und folglich die Form

$$\psi = c\,p^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{k}\int_{x_3}^{x} p\,dx}$$

haben. Um dieser letzten Bedingung zu genügen, muß man annehmen, daß E einen imaginären Teil hat, so daß $E = E_0 - i\Delta E_0$ geschrieben werden kann. Die eben erwähnte Bedingung ergibt nun eine komplexe Gleichung zur Bestimmung der beiden Größen E_0 und ΔE_0. Wenn letztere Größe, wie dies im allgemeinen der Fall sein wird, verhältnismäßig sehr klein ist, so bekommt man für E_0 einfach die mittels „halbzahliger Quantelung" festgelegten Energien der durch die Kernbewegung bestimmten stationären Zustände des Moleküls. Für ΔE_0 erhält man eine Formel, die sich durch einen Faktor 4 von dem oben erwähnten Kronigschen Ausdruck unterscheidet. Die Rechnungen folgen hier unten.

An der Stelle $x = x_1$ hat man

$$\psi = |p|^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{k}\left|\int_{x_1}^{x} p\,dx\right|} \to 2\,p^{-\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{1}{k}\int_{x_1}^{x} p\,dx - \frac{\pi}{4}\right)$$

$$x < x_1 \qquad\qquad x_1 < x < x_2.$$

Man macht jetzt die folgende Umformung:

$$\frac{1}{k}\int_{x_1}^{x} p\,dx - \frac{\pi}{4} = \frac{1}{k}\int_{x_1}^{x_2} - \frac{\pi}{2} + \frac{1}{k}\int_{x_2}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4} = \alpha - \frac{\pi}{2} + \left(\frac{1}{k}\int_{x_2}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right),$$

[1]) A. Zwaan, Arch. Néerl. 1929, Kap. III, § 2.

wo

$$\alpha = \frac{1}{k}\int_{x_1}^{x_2} p\,dx.$$

Daraus erhält man durch Einsetzen und Entwickeln:

$$\cos\left(\frac{1}{k}\int_{x_1}^{x} p\,dx - \frac{\pi}{4}\right) = \sin\alpha\cos\left(\frac{1}{k}\int_{x_2}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right) + \cos\alpha\cos\left(\frac{1}{k}\int_{x_2}^{x} p\,dx - \frac{\pi}{4}\right).$$

An der Stelle $x = x_2$ erhält man also:

$$2p^{-\frac{1}{2}}\left[\sin\alpha\cos\left(\frac{1}{k}\int_{x_2}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right) + \cos\alpha\cos\left(\frac{1}{k}\int_{x_2}^{x} p\,dx - \frac{\pi}{4}\right)\right]$$

$$x_1 < x < x_2$$

$$\rightarrow \left|p^{-\frac{1}{2}}\right|\left[\sin\alpha\, e^{-\frac{1}{k}\left|\int_{x_2}^{x} p\,dx\right|} + \cos\alpha\, e^{\frac{1}{k}\left|\int_{x_2}^{x} p\,dx\right|}\right]$$

$$x_2 < x < x_3.$$

Dieser letzte Ausdruck wird nun ganz ähnlich umgeformt, und man bekommt schließlich an der Stelle $x = x_3$:

$$\left|p^{-\frac{1}{2}}\right|\left[\sin\alpha\, e^{-\beta}\, e^{\frac{1}{k}\left|\int_{x_3}^{x} p\,dx\right|} + \cos\alpha\, e^{\beta}\, e^{-\frac{1}{k}\left|\int_{x_3}^{x} p\,dx\right|}\right]$$

$$x_2 < x < x_3$$

$$\rightarrow p^{-\frac{1}{2}}\left[(\cos\alpha\, e^{\beta} + i\sin\alpha\, e^{-\beta})\, e^{i\left(\frac{1}{k}\int_{x_3}^{x} p\,dx - \frac{\pi}{4}\right)} + (\cos\alpha\, e^{\beta} - i\sin\alpha\, e^{-\beta})\, e^{-i\left(\frac{1}{k}\int_{x_3}^{x} p\,dx - \frac{\pi}{4}\right)}\right]$$

$$x > x_3,$$

wo

$$\beta = \frac{1}{k}\int_{x_2}^{x_3} |p|\,dx.$$

Da, wie oben gesagt, für $x > x_3$

$$\psi = c\,p^{-\frac{1}{2}}\, e^{\frac{i}{k}\int_{x_3}^{x} p\,dx},$$

so muß $\cos\alpha\, e^{+i\beta} - i\sin\alpha\, e^{-i\beta} = 0$ gesetzt werden. Daraus erhält man

$$\cot\alpha = i\, e^{-2\beta}. \tag{2}$$

Wie erwähnt, kann man ΔE_0 im allgemeinen als sehr klein im Verhältnis zu E_0 ansehen, was damit gleichbedeutend ist, daß die Exponentialfunktion $e^{-\frac{2}{k}\int_{x_2}^{x_3}\sqrt{2m\,(V_j - E_0)}\,dx}$ mit Eins verglichen sehr klein ist. Wenn x nicht sehr nahe an x_1, x_2 oder x_3 liegt, kann ΔE_0 auch als sehr klein im Verhältnis zu $[E_0 - V_j(x)]$ behandelt werden. Im Ausdruck $e^{-2\beta}$ kann darum ΔE_0 vernachlässigt werden, während es in dem Ausdruck für α genügt, die erste Potenz von ΔE_0 beizubehalten, so daß man setzen kann:

$$\alpha = \frac{1}{k}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m\,[E_0 - V_j(x)] - 2m\,i\,\Delta E_0}\,dx$$

$$= \frac{1}{k}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m\,[E_0 - V_j(x)]}\,dx - \frac{i\,\Delta E_0}{2k}\int_{x_1}^{x_2}\frac{\sqrt{2m}\,dx}{\sqrt{E_0 - V_j}} = \alpha_0 - \frac{i\pi\,\Delta E_0}{h\nu}$$

mit

$$\alpha_0 = \frac{1}{k}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m\,[E_0 - V_j(x)]}\,dx \quad \text{und} \quad \frac{1}{2\nu} = \int_{x_1}^{x_2}\frac{m\,dx}{\sqrt{2m\,(E_0 - V_j)}};$$

dabei bedeutet ν die Schwingungszahl der Kerne im betrachteten Zustand Durch Einsetzen in (2) erhält man schließlich

$$\Delta E_0 = \frac{h\nu}{\pi}\, e^{-\frac{4\pi}{h}\int_{x_2}^{x_3}\sqrt{2m\,[V_j(x) - E_0]}\,dx}. \tag{3}$$

Wie man sieht, unterscheidet sich diese Formel nur durch einen Faktor 4 von dem entsprechenden von Kronig durch größenordnungsmäßige Schätzung abgeleiteten Ausdruck für die Linienbreite. Da, wie die Formel zeigt, ein verhältnismäßig kleines Zusatzglied zum Exponenten eine ziemlich große prozentuelle Korrektion in ΔE_0 verursacht, so fragt es sich, ob die Genauigkeit des Ausdrucks so groß ist, daß man diesem Unterschied eine reelle Bedeutung zuschreiben darf. Wenn man, um dies zu prüfen, mittels der zweiten Näherung der quasimechanischen Methode zur Lösung der Wellengleichung, den Fehler schätzt, der durch die in den oben mitgeteilten Rechnungen gemachten Voraussetzungen und Vernachlässigungen entstehen könnte, so zeigt ein Vergleich mit Rydbergs Daten,

daß er im schlimmsten Falle nur etwa 10% betragen dürfte. Wie zu erwarten ist, erhält man die größte Korrektion, wenn der Ausdruck im Exponent klein wird, wo man sich offenbar zu weit von dem Gültigkeitsbereich der Kramersschen Näherungslösung entfernt hat. Ich hoffe bei anderer Gelegenheit auf diesen Punkt zurückzukommen.

In der folgenden Tabelle, die mir Herr Rydberg freundlichst mitgeteilt hat, sind seine oben erwähnten Resultate des Vergleichs seiner Messungen der Linienbreite bei einigen Banden des HgH-Spektrums mit dem Kronigschen Ausdruck zu sehen. Zum Vergleich sind in der letzten Kolonne die entsprechenden nach Formel (3) berechneten Werte gegeben. Wie man sieht, ergibt der in dieser Arbeit abgeleitete Ausdruck eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Für die nähere Diskussion dieser Frage wird auf eine bald in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit von R. Rydberg hingewiesen.

Tabelle 1.

Kernschwingungszahl	$\Delta\nu_{exp.}$	Kronig	Verfasser
0	0,25	0,07	0,28
1	0,3	0,06	0,24
2	0,7	0,19	0,76
	>6	2,3	9,2

Schließlich möchte ich Herrn Professor O. Klein, der mich zu dieser Arbeit angeregt und mir mit vielen Ratschlägen und wertvollen Besprechungen geholfen hat, meinen großen Dank aussprechen. Auch die Herren E. Bengtson und besonders R. Rydberg haben mir mit Rat und Tat beigestanden, wofür ich ihnen herzlichst danke.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Der Dampfdruck des Wasserstoffs nach Anreicherung des schwereren Isotops.

Von **W. Meissner** und **K. Steiner** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1932.)

1. Einleitung. 2. Herstellung der Gasproben. 3. Meßmethode. 4. Apparatur. 5. Gang der Messung und Ergebnisse. 6. Dichtebestimmung.

1. Einleitung. Das Wasserstoffisotop mit der Masse 2 wurde von Urey, Brickwedde und Murphy[1]) auf spektroskopischem Wege in einer Wasserstoffprobe nachgewiesen, die durch Eindampfen von mehreren Litern flüssigen Wasserstoffs auf wenige Kubikzentimeter bei einer etwas über der Tripelpunktstemperatur gelegenen Temperatur gewonnen war. Diese Probe enthielt nach den Messungen von Bleakney[2]) etwa 30mal soviel von dem schwereren Isotop wie gewöhnlicher Wasserstoff. In einer anderen Probe, die am normalen Siedepunkt des Wasserstoffs eingedampft war, konnte keine Anreicherung des Isotops festgestellt werden. Der Nachweis des Isotops wurde von Urey, Brickwedde und Murphy durch die Beobachtung der dem Isotop zugehörigen Balmerlinien erbracht, die infolge der größeren Masse des Kerns gegen die Balmerlinien des gewöhnlichen Wasserstoffatoms im Spektrum etwas verschoben sind. Massenspektroskopisch wurde das Isotop von Bleakney[2]) und später von Kallmann und Lasareff[3]) nachgewiesen. Bleakney konnte zeigen, daß in der von Urey, Brickwedde und Murphy hergestellten Probe das Isotop im Verhältnis 1/1050 enthalten ist, während gewöhnlicher Wasserstoff das Isotop nur im Verhältnis 1/30000 enthält. Kallmann hat das Isotop in einer im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg hergestellten Probe nachgewiesen. Die Anreicherung des Isotops beim Eindampfen am Tripelpunkt erklären Urey, Brickwedde und Murphy allein durch einen Dampfdruckunterschied zwischen gewöhnlichem Wasserstoff und dem das Isotop enthaltenden Wasserstoff. Dieser Dampfdruckunterschied wird nur durch die Verschiedenheit der Molekülmassen zu erklären versucht. Für die feste Phase soll am

[1]) H. C. Urey, F. G. Brickwedde u. G. M. Murphy, Phys. Rev. **39**, 164, 1932; **39**, 864, 1932; **40**, 1, 1932; **40**, 464, 1932.

[2]) W. Bleakney, Phys. Rev. **39**, 536, 1932; **40**, 130, 1932; **40**, 496, 1932; **41**, 32, 1932; siehe auch T. Bainbridge, Phys. Rev. **41**, 115, 1932.

[3]) H. Kallmann u. W. Lasareff, Naturwiss. **20**, 206, 1932; **20**, 472, 1932.

Tripelpunkt zwischen gewöhnlichem Wasserstoff und Wasserstoff, dessen Moleküle ein schwereres Isotopatom enthalten, ein Dampfdruckunterschied von 63% oder 35 mm Hg bestehen. Eine Erklärung dafür, daß am normalen Siedepunkt des Wasserstoffs keine Anreicherung des Isotops gefunden wurde, wird nicht gegeben.

Da eine Anreicherung des Isotops am Tripelpunkt nach den oben erwähnten Versuchen möglich ist, muß jedenfalls ein Dampfdruckunterschied zwischen gewöhnlichem Wasserstoff und einer am Isotop angereicherten Probe bestehen. Es war von Interesse, diesen Unterschied experimentell zu bestimmen und so Anhaltspunkte für eine größere Anreicherung des Isotops zu gewinnen. Nach den Ergebnissen von Bleakney war nur eine geringe Anreicherung des Isotops zu erwarten. Der Dampfdruck der angereicherten Probe konnte deshalb von demjenigen des gewöhnlichen Wasserstoffs nicht sehr verschieden sein. Es erschien deshalb eine Differentialmethode am geeignetsten, einen Unterschied der Dampfdrucke zwischen gewöhnlichem Wasserstoff und einer nach den Angaben von Urey, Brickwedde und Murphy hergestellten Probe nachzuweisen.

2. Herstellung der Gasproben. Die Dampfdruckmessungen wurden an zwei Proben durchgeführt. Für die erste Probe, die bei der Tripelpunktstemperatur des flüssigen Wasserstoffs, 14,0° abs., gewonnen werden sollte, wurden in ein metallenes Vakuummantelgefäß aus Neusilber von 10 Liter Inhalt 9,5 Liter flüssiger Wasserstoff eingefüllt. Der Wasserstoffdampf wurde mit einer Ölpumpe langsam abgepumpt, so daß nach 2 Stunden der Tripelpunkt erreicht war und ein Teil des Wasserstoffs fest wurde. Nach 17 Stunden, in denen der Wasserstoff am Tripelpunkt teils fest, teils flüssig war, enthielt die Metallflasche noch etwa 2,8 Liter flüssigen Wasserstoff. Diese wurden in eine Glasflasche mit Sichtstreifen übergehebert, um genau feststellen zu können, wann der letzte Flüssigkeitsrest in der Flasche vorhanden war, der ja gewonnen werden sollte. Für das Überhebern mußte der Dampfdruck etwa 2 Stunden bis auf Atmosphärendruck erhöht werden. Nach dem Überhebern in die Glasflasche wurde sofort wieder abgepumpt und der Tripelpunktsdruck des Wasserstoffs eingehalten. Es war wieder ein Teil des Wasserstoffs flüssig und ein Teil fest. Nach insgesamt 41 Stunden war der flüssige Wasserstoff bis auf etwa 2 cm^3 Flüssigkeit eingedampft. Die Leitung zur Pumpe wurde nun abgeklemmt und dieser letzte Wasserstoffrest verdampft. Zur Entfernung von Luftresten wurde das Gas durch ein mit flüssigem Wasserstoff gekühltes U-Rohr geleitet nnd mit ihm ein Vorratskolben von 1 Liter Inhalt gefüllt. Der Druck im Kolben betrug etwa 1 Atm.

Die zweite Probe wurde am normalen Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs, 20,4° abs., gewonnen. Es wurden in die metallene Vakuummantelflasche 9,5 Liter flüssiger Wasserstoff eingefüllt, dieser nach 24 Stunden in die Glasflasche mit Sichtstreifen übergehebert und nach insgesamt 42 Stunden, als der flüssige Wasserstoff auf etwa 2 cm^3 eingedampft war, wieder ein Vorratskolben von 1 Liter Inhalt mit dem verdampften Rest gefüllt.

3. Meßmethode. Der Dampfdruckunterschied zwischen den so hergestellten Proben und gewöhnlichem Wasserstoff wurde beim normalen Siedepunkt und beim Tripelpunkt des Wasserstoffs mit einem Differential-

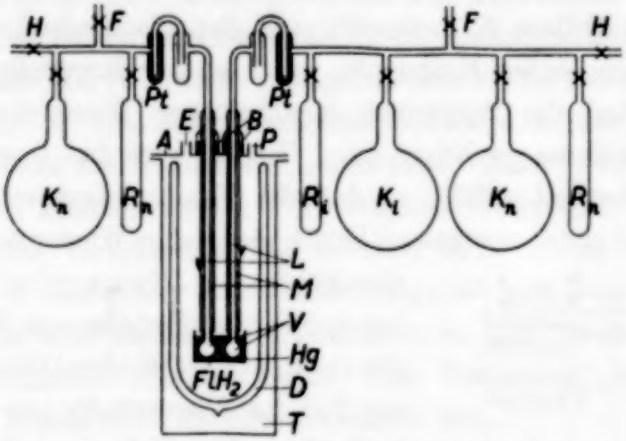


Fig. 1. Apparatur zur Dampfdruckmessung.

manometer von Scheel und Heuse[1]) gemessen. Dieses Differentialmanometer hat einen Meßbereich bis 5 mm Quecksilbersäule und gestattet Druckunterschiede auf $^1/_{1000}$ mm genau abzulesen. Mit dem Manometer waren die Kondensationsvolumina und Vorratskolben, die in Fig. 1 dargestellt sind, bei F verbunden.

4. Apparatur. Die Kondensationsvolumina V sind von Quecksilber (Hg) umgeben und tauchen in flüssigen Wasserstoff (Fl. H_2) ein (Fig. 1). Der Wasserstoff befindet sich in dem Dewargefäß D. Um den Wasserstoffdampf über der Flüssigkeit abpumpen zu können und so die Tripelpunktstemperatur des flüssigen Wasserstoffs zu erreichen, befindet sich das Gefäß D in einem Eisentopf T, der mit einem Deckel A gasdicht verschlossen ist. In dem Deckel befindet sich der Stutzen E zum Einlassen des flüssigen Wasserstoffs, der Stutzen P zum Abpumpen des Wasserstoffs und zwei weitere Stutzen B für die Zuführungsleitungen L zu den Kondensationsvolumina. Die Zu-

[1]) K. Scheel u. W. Heuse, ZS. f. Instrkde. **29**, 344, 1909.

führungsleitungen sind von einem Vakuummantel M umgeben und an dem Stutzen B mit Gummi abgedichtet. Von den Zuführungsleitungen führt ein Glasrohr über ein Platinasbestrohr Pt zu den Vorratskolben K, die mit Wasserstoff von etwa Atmosphärendruck gefüllt sind. Die Kolben K_n enthalten gewöhnlichen Wasserstoff, der Kolben K_i das mit dem Isotop angereicherte Gas. Außerdem befinden sich an der Glasleitung drei durch Hahn abschließbare Glasrohre R von etwa 100 cm³ Inhalt, die ganz in flüssigen Stickstoff eingetaucht werden können. Bei F führt je eine Glasfeder zum Differentialmanometer. Durch die Hähne H kann die ganze Apparatur ausgepumpt werden.

5. Gang der Messung und Ergebnisse. Nachdem die ganze Apparatur mit Ausnahme der Kolben K evakuiert und das Platinasbestrohr ausgeheizt ist, wird aus den beiden Kolben K_n zunächst zur Kontrolle in den linken und rechten Teil der Apparatur gewöhnlicher Wasserstoff eingelassen, bis der Druck sich ausgeglichen hat. Hierauf wird das Dewargefäß D mit flüssigem Wasserstoff gefüllt, so daß die Kondensationsvolumina auf die Temperatur des unter normalem Druck siedenden Wasserstoffs (20,4° abs.) abgekühlt sind. Nun werden die Röhren R_n bei geöffneten Hähnen von K_n und R_n mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Dabei strömt ein Teil des Wasserstoffs aus den Kolben K in R über. Der Hahn zum Kolben K_n wird jetzt geschlossen und der Stickstoff bei R_n abgenommen. Infolge der Temperaturerhöhung steigt der Druck in R_n, der Wasserstoff strömt über das Platinasbestrohr in die Kondensationsvolumina V und kondensiert dort. Es stellt sich in beiden Volumen V der bei der betreffenden Temperatur herrschende Dampfdruck ein. Ein etwaiger Unterschied der beiden Dampfdrucke in V wird mit dem Differentialmanometer gemessen. In Fig. 2 ist als Abszisse die Zeit in Stunden aufgetragen, die seit dem Einfüllen des flüssigen Wasserstoffs in das Dewargefäß D (Fig. 1) verstrichen ist. Als Ordinate ist der am Differentialmanometer abgelesene Druckunterschied in Millimeter Quecksilbersäule aufgetragen. Der Nullpunkt des Differentialmanometers war während der einzelnen Meßreihen konstant. Die Beobachtungen wurden so durchgeführt, daß nach dem Einstellen des Dampfdruckgleichgewichtes der Druckunterschied gemessen und über

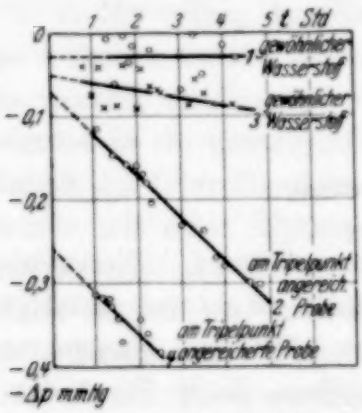


Fig. 2. Dampfdruckunterschied am normalen Siedepunkt (20,4° abs.) in Abhängigkeit von der Zeit. 1. Probe, bei 14° abs. eingedampft.

mehrere Stunden verfolgt wurde. Die dabei gewonnenen Meßpunkte sind in Fig. 2, Kurve 1, eingetragen. Da links und rechts normaler Wasserstoff verwendet wurde, dient diese Kurve 1 nur zur Prüfung der Apparatur. Sie zeigt, daß störende Einflüsse nicht vorhanden waren.

Die Messung des Dampfdruckunterschiedes zwischen normalem Wasserstoff und der mit dem Isotop angereicherten Probe geschah in derselben Weise, nur wurde statt des Kolbens K_n auf der rechten Seite der Kolben K_i benutzt. Der Druckunterschied wurde wieder mehrere Stunden verfolgt. Das Ergebnis der Messungen ist in Fig. 2, Kurve 2, wiedergegeben.

Zur Kontrolle wurden diese beiden Messungen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Fig. 2, Kurve 3 für gewöhnlichen Wasserstoff und in Kurve 4 für die mit dem Isotop angereicherte Probe wiedergegeben. Die Kurve 3 ist gegenüber der Kurve 1 etwas geneigt, da eine kleine katalytisch wirkende Verunreinigung in das eine Kondensationsvolumen mitgerissen wurde. Daß schon Spuren von Verunreinigungen (Platinmohr?) einen sehr starken Gang bewirken können, ist bei Vorversuchen festgestellt worden.

Die parallele Verschiebung der Kurven in Richtung der Ordinate ist durch einen verschiedenen Parawasserstoffgehalt vor Beginn der Messung zu erklären, der wohl darauf zurückzuführen ist, daß das in die Zuführungsleitung eingeschaltete Platinasbestrohr den Wasserstoff nicht vollständig in normalen Wasserstoff zurückverwandelt hat.

Im Anschluß an die in Fig. 2 wiedergegebenen Messungen beim normalen Siedepunkt des Wasserstoffs wurde der Dampfdruckunterschied auch am Tripelpunkt des Wasserstoffs (14,0° abs.) bestimmt. Dazu wurde der Wasserstoffdampf über dem flüssigen Wasserstoff im Dewargefäß D (Fig. 1) durch den Stutzen P so lange abgepumpt, bis der Tripelpunkt erreicht und fester Wasserstoff in D war. Da die Temperaturkonstanz im festen Wasserstoff während des Abpumpens nicht so gut war wie im flüssigen Wasserstoff, konnten brauchbare Dampfdruckwerte nur so lange erhalten werden, als die Leitung zur Pumpe abgeklemmt war und der feste Wasserstoff auftaute. Die auf diese Weise gemessenen Werte für den Fall, daß auf beiden Seiten des Manometers gewöhnlicher Wasserstoff oder auf einer Seite mit Isotop angereicherter Wasserstoff vorhanden war, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Tabelle 1 enthält: in der ersten Spalte die Angabe, ob es sich um normalen Wasserstoff oder den mit Isotop am Tripelpunkt angereicherten Wasserstoff (Probe 1) handelt; in Spalte 2 die Zeit in Stunden, die vom Einfüllen des flüssigen Wasserstoffs bis zur Messung des Dampfdruckunterschiedes am Tripelpunkt verstrichen ist [der Wasserstoff (Probe und

Tabelle 1.

Dampfdruckunterschied am Tripelpunkt (14,0° abs.).

Gas	Zeit Stunden	Δp am Tripelpunkt mm Hg	Δp am Siedepunkt mm Hg
Normal	5	0	0,028
Angereichert	6	0,065	0,421
	13	0,113	0,782
Normal	5,5	0,015	0,068
Angereichert	3,5	0,065	0,438

Bad) befand sich bis kurz vorher im flüssigen Zustand bei 20,4° abs.]; in Spalte 3 den Dampfdruckunterschied Δp am Tripelpunkt des normalen Wasserstoffs in Millimeter Quecksilbersäule; in Spalte 4 den Dampfdruckunterschied, der sich nach der in Spalte 2 angegebenen Zeit beim normalen Siedepunkt eingestellt hätte. Dieser Wert ist durch Extrapolation der Kurven 2 und 4 in Fig. 2 gewonnen.

Bevor wir die so gewonnenen Ergebnisse diskutieren, sollen noch einige Bemerkungen über das Wasserstoffmolekül vorausgeschickt werden, insbesondere im Hinblick auf die Umwandlung des normalen Wasserstoffs in Parawasserstoff, die, wie wir sehen werden, für die Deutung der obigen Ergebnisse von Wichtigkeit sind. Das normale Wasserstoffatom hat, wie bekannt ist, einen Kerndrall vom Betrag $^1/_2$ (bezogen auf $h/2\pi$ als Einheit). Bei der Bildung eines Moleküls aus zwei normalen Atomen können sich die Drallvektoren entweder parallel oder antiparallel einstellen und so den resultierenden Betrag 1 bzw. 0 liefern. Bei Zimmertemperatur besteht der gewöhnliche Wasserstoff aus 75% Wasserstoffmolekülen mit dem resultierenden Kerndrall 1 (Orthowasserstoff) und 25% Wasserstoffmolekülen mit dem resultierenden Kerndrall 0 (Parawasserstoff). Diese Zusammensetzung entspricht dem Gleichgewichtszustand bei hohen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen verschiebt sich der Gleichgewichtszustand stark nach der Parawasserstoffseite, so daß bei 20,38° abs., dem Siedepunkt des normalen Wasserstoffs, der Gleichgewichtszustand 99,7% Parawasserstoff entspricht. Die Umwandlung geht nach unveröffentlichten Untersuchungen von Polanyi und Cremer vermutlich so vor sich, daß sich die Orthomoleküle des normalen Wasserstoffs in einer bimolekularen Reaktion in Parawasserstoff umwandeln. Die bei Orthowasserstoff parallel eingestellten Kerndrallvektoren gehen dabei in die antiparallele Stellung über. Mit der Umwandlung in Parawasserstoff ist eine Änderung des Dampf-

Tabelle 2.
Dampfdrucke von Ortho-, Para- und normalem Wasserstoff in mm Hg.

Temperatur ° abs.	Normaler H_2	Para-H_2	Ortho-H_2	Bemerkungen
20,38	760	786,17	752,28	Siedepunkt des normalen H_2
14,01	53,9	56,8	52,9	Tr pelpunkt „ „ H_2
13,89	—	53,0	—	„ von Para-H_2
14,05	—	—	54,2	„ „ Ortho-H_2

druckes verbunden, und zwar ist, wie Bonhoeffer und Harteck[1]) gezeigt haben, die Dampfdruckänderung proportional dem Parawasserstoffgehalt. In Tabelle 2 sind die Dampfdrucke von normalem Wasserstoff, Parawasserstoff und Orthowasserstoff bei verschiedenen Temperaturen nach teilweise noch nicht veröffentlichten Messungen von Henning, Heuse, Otto, Justi, sowie von Bonhoeffer und Harteck zusammengestellt, wobei die Temperaturwerte der letzteren auf den neuesten Wert der normalen Tripelpunktstemperatur umgerechnet wurden. Kühlt man Wasserstoff normaler Zusammensetzung auf 20,38° abs. ab, so wandelt er sich nicht sofort in Parawasserstoff um, sondern nur sehr langsam. Auch im festen Zustand findet diese Umwandlung statt. Wenn x der Gehalt an Orthowasserstoff in Gewichtsteilen und t die Zeit in Minuten ist, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit dx/dt in der festen Phase (14° abs.) nach den erwähnten Versuchen von Polanyi und Cremer: $dx/dt = -0{,}00022\,x^2$. In der flüssigen Phase bei 20,4° abs. ist $dx/dt = -0{,}00014\,x^2$. Mit $x = 75/100$ ergibt sich bei 20,4° abs. $\Delta x = 0{,}47/100$ in 1 Stunde.

Das Wasserstoffatom des Isotops mit der Masse 2 hat nun wegen des neu hinzukommenden Kerns wahrscheinlich nicht den Kerndrall $^1/_2$, sondern den Kerndrall 0 oder 1[2]). Bei der geringen Konzentration an Isotopwasserstoff muß man annehmen, daß die Isotopatome zum größten Teil Moleküle der Form H^1H^2 und nur zu einem sehr geringen Bruchteil Moleküle H^2H^2 bilden. Der Index oben bedeutet dabei die Masse des Atoms. Der resultierende Kerndrall des Moleküls H^1H^2 wird $^1/_2$ oder $^3/_2$, d. h. wir haben es nicht mit einem Ortho- oder Paramolekül zu tun, sondern mit einem neuartigen Molekül. Es sei mit Isowasserstoff bezeichnet. Falls das Wasserstoffisotopatom mit dem Kerndrall 1 nicht existiert, sind nur Isomoleküle mit dem Kerndrall $^1/_2$ möglich. Daher kann sich der Isowasserstoff in diesem Fall nicht in eine andere Modifikation umwandeln, sein Dampfdruck muß also konstant bleiben. Läßt man umgekehrt für das Isotopatom den Kern-

[1]) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 113, 1929.
[2]) Vgl. R. F. Bacher u. E. U. Condon, Phys. Rev. **41**, 683, 1932.

drall 1 zu, so ist der resultierende Kerndrall $^3/_2$ oder $^1/_2$; ein Umklappen der einen Molekülart in die andere ist also in diesem Fall prinzipiell möglich. Man hat dann zwei Modifikationen des Isowasserstoffs, für die unter Umständen ein verschiedener Dampfdruck zu erwarten wäre. Insbesondere könnte eventuell auch eine Dampfdruckverminderung bei der Umwandlung möglich sein. Allerdings ist der Dampfdruckunterschied aus dem verschiedenen Kerndrall der beiden Modifikationen allein nicht zu erklären, sondern nur denkbar, wenn auch die Rotationsenergie bei beiden verschieden und die Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen klein genug ist.

Betrachten wir nun in Fig. 2 die Kurven 1 und 3 bzw. 2 und 4, so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Kurven, die mit der am Tripelpunkt angereicherten Probe gewonnen wurden, sich durch ihre Neigung von den mit gewöhnlichem Wasserstoff gewonnenen Kurven unterscheiden. Eine genaue Prüfung des Vorzeichens zeigt außerdem, daß (wie in der Fig. 2 dargestellt ist) der Dampfdruck der angereicherten Probe mit der Zeit *kleiner* als der des normalen Vergleichswasserstoffs wird.

Die größere Neigung der Kurven 2 und 4 könnte nach obigen Überlegungen zunächst dadurch erklärt werden, daß sich der Isowasserstoff in der angereicherten Probe nicht umgewandelt hat; sein Dampfdruck bleibt dann konstant. Dadurch bekommt die angereicherte Probe einen kleineren Anstieg des Dampfdruckes wie der gewöhnliche Wasserstoff. Aus der bekannten Umwandlungsgeschwindigkeit des Orthowasserstoffs in Parawasserstoff und der verzögerten Umwandlung unserer angereicherten Probe läßt sich dann der Gehalt an Isowasserstoff berechnen. Bei einer Umwandlungsgeschwindigkeit des Orthowasserstoffs in Parawasserstoff von 0,47 % pro Stunde ergibt sich eine Dampfdruckänderung pro Stunde von 0,170 mm Hg/Stunde. Die Dampfdruckänderung unserer angereicherten Probe ist um 0,045 bis 0,054 mm Hg/Stunde kleiner als die des gewöhnlichen Wasserstoffs. Daraus würde ein Gehalt an Isowasserstoff von 26 bis 32 % oder ein Isotopgehalt von 13 bis 16 % folgen. Wenn aber das Isomolekül sich ebenfalls umwandelt, ist eine eindeutige Ermittlung des Isotopgehalts aus den beobachteten Kurven nicht möglich: Ist die Umwandlungsgeschwindigkeit verschwindend klein, so ergibt sich die gleiche Konzentration von 13 %. Ist die Umwandlung aber merklich und die ihr entsprechende Dampfdruckänderung nicht Null (eventuell umgekehrt wie bei der Umwandlung von Ortho- in Parawasserstoff), so läßt sich über die Konzentration an Isowasserstoff keine Aussage machen, solange über die Geschwindigkeit einer solchen Umwandlung nichts bekannt ist.

Extrapolieren wir die Kurven auf die Zeit $t = 0$, so bekommen wir den Dampfdruckunterschied zwischen gewöhnlichem Wasserstoff und der angereicherten Probe, bevor sich das bei Zimmertemperatur herrschende Gleichgewicht von Ortho- zu Parawasserstoff verschoben hat. Dieser Dampfdruckunterschied, der allein durch den Isowasserstoffgehalt hervorgerufen wird, dürfte, wenn überhaupt vorhanden, kleiner als $^1/_{10}$ mm Hg sein. Unsere Messungen reichen nicht aus, einen genauen Wert anzugeben, insbesondere wegen der oben diskutierten Parallelverschiebung der Kurven. Ob ein Dampfdruckunterschied zwischen Isowasserstoff und gewöhnlichem Wasserstoff besteht, soll noch genauer untersucht werden, wenn eine stärkere Anreicherung an Isowasserstoff gelungen ist.

Der Dampfdruckunterschied zwischen der angereicherten Probe und gewöhnlichem Wasserstoff am Tripelpunkt ist, wie Tabelle 1 zeigt, ebenfalls sicher kleiner als $^1/_{10}$ mm Hg-Säule.

Nach diesen Ergebnissen kommt die Anreicherung des Isotops wohl hauptsächlich dadurch zustande, daß eine Umwandlung von Ortho- in Parawasserstoff stattfindet. Da Isowasserstoff nach unseren Versuchen wahrscheinlich keinen sehr viel kleineren Dampfdruck wie gewöhnlicher Wasserstoff hat, wird hauptsächlich Parawasserstoff, der einen wesentlich höheren Dampfdruck wie gewöhnlicher Wasserstoff hat, verdampfen, und der Isowasserstoff sammelt sich in dem zurückbleibenden Rest an. Je langsamer die Verdampfung ist, um so mehr Parawasserstoff wird gebildet und um so weniger Isowasserstoff wird mit Orthowasserstoff zusammen abgepumpt. Wenn diese Erklärung richtig ist, dann muß auch eine Anreicherung des Isowasserstoffs beim normalen Siedepunkt möglich sein, sofern man nur den Wasserstoff ebenso lange oder, wegen der etwas kleineren Umwandlungsgeschwindigkeit des Orthowasserstoffs beim normalen Siedepunkt, noch länger stehen läßt. Das Ergebnis der Untersuchung einer solchen am normalen Siedepunkt gewonnenen zweiten Probe, deren Herstellung bereits oben beschrieben ist, zeigt Fig. 3. Als Abszisse ist die Zeit in Stunden aufgetragen, als Ordinate der Druckunterschied Δp in Millimeter Quecksilbersäule. In Fig. 3 sind die Kurven 1 und 3 wieder Kontrollmessungen mit gewöhnlichem Wasserstoff vor und hinter den Messungen mit dem an Isotop angereicherten Wasserstoff. Durch eine kleine katalytisch wirkende Verunreinigung des einen Kondensationsvolumens ist hier auch bei gewöhnlichem Wasserstoff eine kleine Neigung gegen die Horizontale vorhanden. Die Kurve 2, die mit der am normalen Siedepunkt angereicherten Probe gewonnen wurde, hat aber eine wesentlich größere Neigung. Es ist also möglich, das Isotop durch

Eindampfen am normalen Siedepunkt anzureichern. Die obige Erklärung für die Anreicherung des Isotops ist damit wohl bestätigt. Bei der Anreicherung kann auch eine Umwandlung des Isowasserstoffs noch mitspielen, falls sie mit einer entgegengesetzten Dampfdruckänderung verbunden ist. Aus der Differenz der Neigungen der Kurven 2 und 1 oder 3 ergibt sich für diese Probe 2 eine um 0,015 mm Hg/Stunde kleinere Druckänderung und ein Gehalt an Isowasserstoff von 9%, unter der Annahme, daß sich Isowasserstoff nicht umwandelt.

Um zu einer größeren Anreicherung an Isowasserstoff zu gelangen, erscheint es aussichtsreich, gewöhnlichen Wasserstoff durch Adsorption

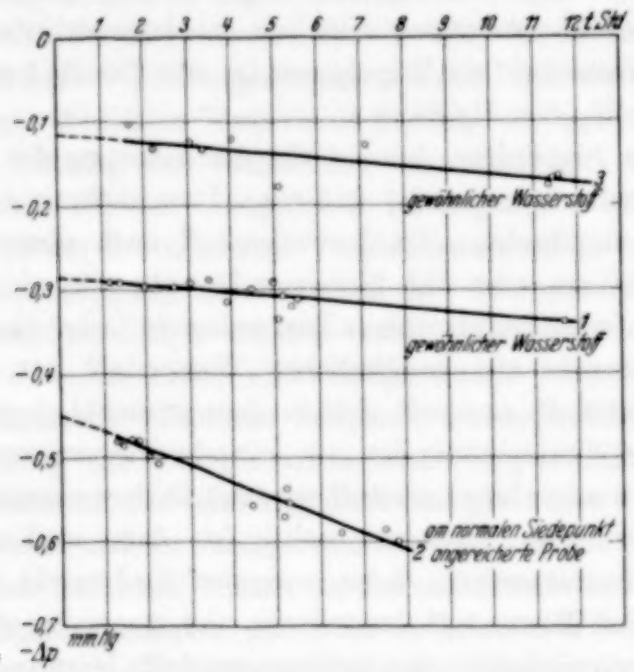


Fig. 3. Dampfdruckunterschied am normalen Siedepunkt (20,4° abs.) in Abhängigkeit von der Zeit. 2. Probe, bei 20,4° abs. eingedampft.

an Kohle bei tiefen Temperaturen weitgehend in Parawasserstoff zu verwandeln und das so gewonnene Gemisch von Iso- und Parawasserstoff durch Rektifikation zu trennen. Diese Versuche sollen demnächst durchgeführt werden.

6. Dichte der angereicherten Probe 1. Die Annahme, daß Isowasserstoff nur mit dem Drall $^1/_2$ möglich ist, sich also nicht umwandelt, rührt, wie oben gezeigt, zu Konzentrationen des Isotops (etwa 16%), die durch eine Dichtebestimmung leicht nachweisbar sind. Es wurde deshalb die Dichte der augereicherten Gasprobe 1 und zur Kontrolle die Dichte von gewöhnlichem Wasserstoff absolut bestimmt. Das Gas wurde über eine mit flüssigem

Wasserstoff gekühlte Vorlage in einen Kolben aus Jenaer Glas 16^{III} von etwa 200 cm³ Inhalt bei 0° C eingelassen. Der Fülldruck war etwa 530 mm Quecksilber. Die Messungen wurden mit mehreren Füllungen ausgeführt. Die Dichte der angereicherten Probe war im Mittel um etwa 4,4‰ größer als die des gewöhnlichen Wasserstoffs. Die Genauigkeit der Wägung reichte aus, um eine Dichteänderung von 1‰ noch nachzuweisen. Infolge der an der Glasoberfläche haftenden Wasserhaut läßt sich diese Genauigkeit jedoch nicht ganz erreichen. Immerhin glauben wir, bei der angereicherten Probe eine um einige Promille größere Dichte sicher nachgewiesen zu haben. Die Konzentration des Isotops ist gleich der Dichteänderung und beträgt für unsere erste Probe 4,4‰. Die Konzentration an Isowasserstoff beträgt daher etwa 8,8‰.

Wie kann bei diesem Isowasserstoffgehalt die Größe der Druckänderung bei den in Fig. 2 und 3 wiedergegebenen Messungen erklärt werden? Man könnte erstens an eine katalytische Wirkung des Isowasserstoffs, der die Umwandlung des Orthowasserstoffs verlangsamen müßte, denken. Sie ist wohl sehr unwahrscheinlich, besonders weil es sich nach Polanyi und Cremer höchstwahrscheinlich nicht um eine Kettenreaktion, sondern um eine bimolekulare Reaktion handelt. Die zweite Möglichkeit besteht in der Annahme einer Umwandlung des Isowasserstoffs aus einer Modifikation in eine andere, die mit einer Abnahme des Dampfdrucks verbunden sein müßte. Über die Umwandlungsgeschwindigkeit des Isowasserstoffs und die Druckänderung mit der Konzentration läßt sich aus diesen Versuchen noch nichts aussagen, da beide als Unbekannte übrigbleiben, und diese nicht aus der gemessenen Dichte bestimmt werden können.

Fräulein Dr. Cremer war so freundlich, das Wärmeleitvermögen der Probe 1 bei Zimmertemperatur zu bestimmen, wofür wir ihr auch an dieser Stelle bestens danken. Das Wärmeleitvermögen war innerhalb der Meßgenauigkeit gleich demjenigen von gewöhnlichem Wasserstoff. Da das Wärmeleitvermögen umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Masse ist, wäre für Isowasserstoff ein um 18,5% kleineres Wärmeleitvermögen zu erwarten. Wenn keine weiteren Faktoren das Wärmeleitvermögen beeinflussen, so wäre die Anreicherung an Isowasserstoff nach den Messungen von Fräulein Dr. Cremer mit Rücksicht auf die Meßgenauigkeit kleiner als 1%. Dieses Ergebnis steht nicht im Widerspruch zu unserer Dichtebestimmung.

Zusammenfassung. Der Dampfdruckunterschied von gewöhnlichem Wasserstoff und zwei am Tripelpunkt bzw. am normalen Siedepunkt mit dem schwereren Isotop, bzw. an Isowasserstoff angereicherten Proben zeigt eine

Änderung mit der Zeit, wobei die angereicherten Proben einen kleineren Dampfdruck bekommen wie gewöhnlicher Wasserstoff. Diese Änderung des Dampfdruckunterschiedes ist im wesentlichen auf die Umwandlung von Ortho- in Parawasserstoff zu schieben. Würde der in der angereicherten Probe enthaltene Isowasserstoff (zusammengesetzt aus dem leichten und schweren Wasserstoffisotop) sich nicht in eine andere Modifikation umwandeln, so könnte man aus der dadurch bewirkten Verlangsamung des Druckanstieges in dieser Probe auf die Konzentration an Isowasserstoff schließen. Man erhielte auf diese Weise aus diesen Versuchen eine Konzentration von 26%, während eine Dichtebestimmung eine solche von etwa 0,9% ergab. Schließt man katalytische Wirkungen aus, so wird man dazu geführt, daß vielleicht auch der Isowasserstoff in zwei Modifikationen vorkommt, die sich bei tiefen Temperaturen so umwandeln, daß der Dampfdruck sich erniedrigt. Prinzipiell sind zwei solche Modifikationen möglich, da das schwerere Isotopatom den Kerndrall 0 oder 1 haben kann und da mit diesen auch verschiedene Rotationsenergien verknüpft sein können. Der Dampfdruckunterschied zwischen gewöhnlichem Wasserstoff und der angereicherten Probe vor der Umwandlung ist zu klein, um die Anreicherung des Isotops durch Eindampfen zu erklären. Diese dürfte vielmehr darauf beruhen, daß der Isowasserstoff in dem Orthowasserstoff bleibt, während hauptsächlich der Parawasserstoff abgepumpt wird.

Nachtrag bei der Revision. Inzwischen hat Herr Dr. Kallmann einen Teil unserer am Tripelpunkt gewonnenen Probe 1 massenspektroskopisch auf den Gehalt am schwereren Isotop untersucht, wofür wir ihm auch hier vielmals danken. Er fand einen Gehalt am schwereren Isotop von $2{,}5 \pm 0{,}5$ pro Mille. Dies ist innerhalb der Meßgenauigkeit in guter Übereinstimmung mit unserer Dichtebestimmung.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.)

Über ein Bandensystem des CaO im nahen Ultrarot.

Von **P.-H. Brodersen** in Erlangen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1932.)

Es wird festgestellt, daß der Träger eines im nahen Ultrarot im Spektrum von Ca-Verbindungen auftretenden Spektrums das Oxyd ist. 20 Kanten dieses Spektrums werden gemessen und in ein Schema eingeordnet. Die Kantenformel lautet: $\nu_0 = 13676{,}7 + 705{,}8\ (v' + {}^1/_2) - 5{,}2\ (v' + {}^1/_2)^2 - 718{,}5\ (v'' + {}^1/_2) + 4{,}1\ (v'' + {}^1/_2)^2$. Die Rotationsstruktur der (0—0)-, (1—1)- und (1—4)-Banden wurde analysiert und daraus das Trägheitsmoment und der Kernabstand für den oberen Term zu $62{,}3 \cdot 10^{-40}$ bzw. $1{,}82 \cdot 10^{-8}$ berechnet; für den unteren Term ergaben sich $I'' = 57{,}2 \cdot 10^{-40}$ und $r'' = 1{,}74 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Elektronenterme sind beide $^1\Sigma$.

Während die Spektra der Hydridverbindungen der Elemente bis hinauf zu hohen Atomgewichten ziemlich vollständig analysiert sind, liegen Untersuchungen der Rotationsstruktur von Oxyden der Elemente mit Atomgewichten über 30 wegen der Schwierigkeit der Auflösung nur ganz vereinzelt vor. Deshalb reizte mich der einfache Bau einer im Calciumchloridbogen von Frl. H. Querbach[1]) bei 8652 Å photographierten Bande, die ich in Bonn zu sehen Gelegenheit hatte. Besonders da die Vermutung von H. Querbach, daß es sich um eine Hydridbande handeln könne, angesichts der Erzeugungsmethode dieses Spektrums im Bogen nicht sehr überzeugend war. Treten doch im allgemeinen in derartigen Lichtbogen zwischen salzgefüllten Kohlen außer den Spektren der Salze und der Kohle nur noch Oxydbanden auf. Wenn es sich aber um eine Oxydbande handelte, so bot sich hier eine Möglichkeit der Bestimmung des Trägheitsmoments und des Kernabstandes, deren Kenntnis für die Beurteilung der Bindungsfestigkeit und ihres Mechanismus von Bedeutung ist.

Außer der erwähnten Bande bei 8652 Å gibt H. Querbach in ihrer Dissertation noch vier weitere Kanten an (8152, 7715, 7702 und 7695 Å), von denen die beiden letzten auf meinen Platten nicht zu finden sind. Da aber die Querbachschen Aufnahmen in dieser Gegend nicht sehr intensiv waren und von Banden einer Kohleverbindung überlagert waren, kann man wohl an eine Verwechslung denken. Die übrigen Kanten sind auch schon von C. H. F. Meyer 1912 ebenfalls in Bonn gefunden worden.

---

[1]) H. Querbach, ZS. f. Phys. **60**, 109, 1930.

Meyer[1]) gibt in seiner 1917 erschienenen Arbeit außerdem noch eine Kante bei 8164 Å an, die ich ebenfalls gemessen habe. Seine Zuordnung zum Chlorid ist zwar wahrscheinlicher, weil er auch mit $CaCl_2$ arbeitete, andererseits ist aber die Auflösung der Rotationsstruktur für ein so schweres Molekül etwas zu groß, und außerdem bemerkt ja schon H. Querbach, daß die Banden auch im Spektrum des Bromids und des Fluorids auftreten.

Darüber hinaus habe ich nun festgestellt, daß dieselben Banden auch zu erhalten sind, wenn man die Kohlen mit schmelzflüssigem, also wasserfreiem, $CaCl_2$ füllte. Die Füllung wurde nach einigen Versuchen in der Weise vorgenommen, daß Kohlerohre, deren unteres Ende mit einem Asbestpfropfen verschlossen war, mit dem entwässerten Salz gefüllt und dann mit Wechselstrom von etwa 30 Volt und etwa 100 bis 150 Amp. auf helle Rotglut gebracht wurden. Das Salz schmilzt in der Kohle nieder und wird so lange nachgefüllt, bis das ganze Rohr gefüllt und durchtränkt ist. Diese Füllmethode hat gegenüber der einfacheren von Querbach und Meyer benutzten den Vorteil, daß man eine solche Kohle von 10 cm Länge etwa 4 Stunden lang ununterbrochen brennen kann, ohne dauernd nachfüllen zu müssen. Außerdem tritt weder das rote CN-Spektrum noch das irgendeiner anderen Kohleverbindung störend auf. Die ersten Versuche wurden mit einem kleinen alten Prismenspektrographen gemacht. Als Aufnahmematerial dienten Platten, die mit einem von Prof. Dr. G. Scheibe freundlicherweise zur Verfügung gestellten Sensibilisator behandelt waren. Auf diesen Aufnahmen fand ich außer den von Querbach und Meyer angegebenen Banden noch eine ganz schwache Andeutung einer Kante bei 9200 Å, eine kräftige Bande bei 7300 und eine schwächere bei 6700 Å.

Entscheidend für die Zuordnung des Spektrums zum CaO-Molekül war aber die folgende Versuchsreihe, bei der ein Bogen zwischen metallischen Ca-Elektroden in einem geschlossenen Glaszylinder brannte. Wenn man den Zylinder mit Luft füllte, erschien das Spektrum. Bei Wasserstoffüllung dagegen nur das CaH-Dublett bei 6900 mit großer Intensität. Um auch noch die geringe Möglichkeit einer Nitridverbindung auszuschließen, wurde der Zylinder mit Stickstoff aus einer Bombe gefüllt, mit dem Erfolg, daß auch bei starker Überbelichtung keine Spur irgendeines Bandenspektrums zu sehen war.

Da das Spektrum bei diesen Versuchen mit metallischem Calcium sehr intensiv erschien, habe ich bei den späteren Aufnahmen die gefüllten Kohlen nicht mehr benutzt.

---

[1]) C. H. F. Meyer, Astrophys. Journ. 45, 93, 1917.

Als Spektralapparat stand mir ein Rowlandsches 3 m-Gitter mit 85 mal 40 mm geteilter Fläche. Dies Gitter wurde mit Mitteln der Dr. Schirmer- und Dr. Held-Stiftungen in einem Nebengebäude des Instituts auf einem Fundament aus Beton und Mauerwerk in der Anordnung von Paschen-Runge aufgestellt. Jedoch wegen der Raumbeschränkung nicht so, daß das Licht unter einem Winkel von 45° einfällt, sondern nur mit etwas süber 30° derart, daß die Wellenlänge 10000 Å zweiter Ordnung etwa wieder in den Spalt zurückfällt. Der Spalt sitzt in einer Lichtschleuse in der Wand, die den Gitterraum abschließt. Die Dispersion ist in dem für mich in Betracht kommenden Spektralgebiet in erster Ordnung 5,3 Å/mm und in zweiter Ordnung etwa 2,6 Å/mm. Als Aufnahmeplatten dienten

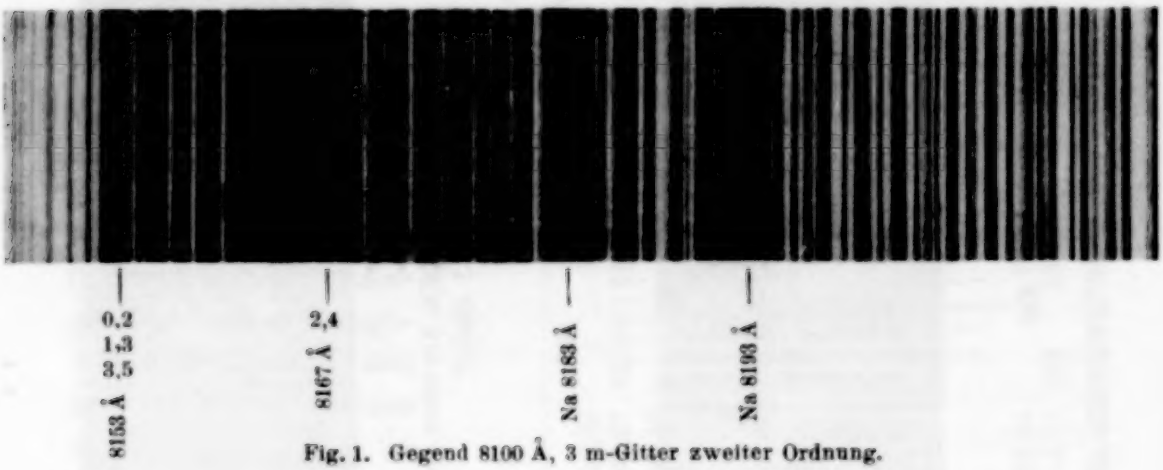


Fig. 1. Gegend 8100 Å, 3 m-Gitter zweiter Ordnung.

hier nach einigen Versuchen ausschließlich Agfaplatten Infrarot-rapid 810 und 730, die in der üblichen Weise vor Gebrauch mit Ammoniak hypersensibilisiert waren.

Es wurden Aufnahmen mit den verschiedensten Belichtungszeiten gemacht. Die intensiven Banden bei 8152 und 7718 waren in etwa einer halben Stunde in erster Ordnung richtig exponiert. Die Banden bei 7300 und 6700 brauchten wegen der geringeren Empfindlichkeit der 730-Platten etwas größere Zeiten, während für die 8652-Bande mindestens 3 bis 5 Stunden erforderlich waren. Trotz dieser langen Belichtungszeiten wurde der Versuch unternommen, die Banden wegen der größeren Dispersion auch in zweiter Ordnung aufzunehmen. In 15stündiger Belichtungszeit war es dabei zu erreichen, daß von der 8652-Bande (1, 4) die hauptsächlich interessierende Gegend in der Nähe der Kante mit einer Schwärzung erschien, die eine Ausmessung unter dem Zeissschen Komparator ermöglichte. In zweiter Ordnung ließen sich auch die beiden ersten Kanten bei 7300

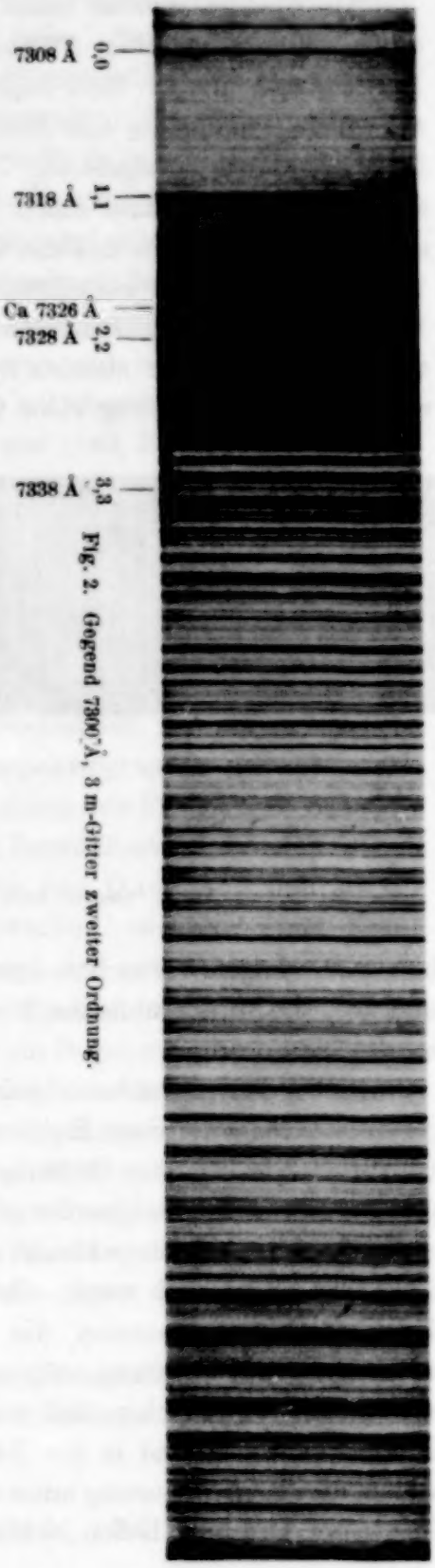


Fig. 2. Gegend 7300 Å, 3 m-Gitter zweiter Ordnung.

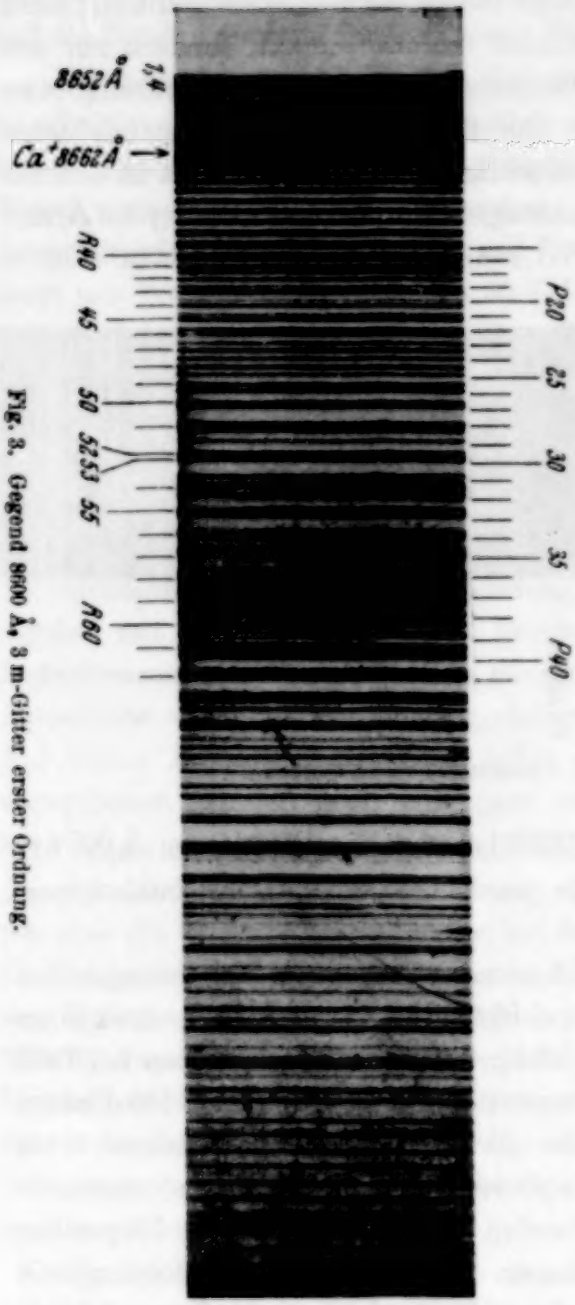


Fig. 3. Gegend 8600 Å, 3 m-Gitter erster Ordnung.

(0, 0 und 1, 1) so weit auflösen, daß eine Analyse der Rotationsstruktur möglich wurde.

Auf den stärker exponierten Aufnahmen habe ich nun außer den oben schon erwähnten noch eine ganze Reihe von schwachen Kanten gefunden, deren Einordnung in ein Kantenschema nicht ganz einfach ist. Nach langem Probieren ergab sich schließlich das in Tabelle 1 und 2 wiedergegebene Schema. Darin sind die meisten gefundenen Banden untergebracht. Die übriggebliebenen scheinen sich in ein anderes Schema einordnen zu lassen, in dem die Konstante ω'' des unteren Terms größer als 800 cm^{-1} ist, während die des oberen von ähnlicher Größe ist wie bei den eingeordneten Banden. Dementsprechend weicht auch die Rotationsstruktur wesentlich von der des anderen Systems ab. Die Linien ordnen sich auf einer Parabel mit etwa halb so großem Parameter an, was auf etwa doppelt so großen Unterschied in den Rota-

Tabelle 1.

v'' / v'	0	1	2	3	4	5	6
0	λ = 7 308,17	7 711,93	8 152,86	8 642,59			
	ν = 13 679,55*	12 963,37	12 262,27	11 567,43			
	716,18	*701,10*	*694,84*				
	692,29	697,31	695,13	694,84			
1	λ = 6 956,14	7 318,27	7 715,48	8 152,86	8 652,09		
	ν = 14 371,84	13 660,68*	12 957,40	12 262,27	11 554,73*		
	711,16	*703,28*	*695,13*	*707,54*			
	680	686,46	684,6	684,7	686,12		
2	λ = 6 641,9	6 968,11	7 328	7 721,1	8 167,13	8 629,73	
	ν = 15 052	14 347,14	13 642	12 948,0	12 240,85	11 584,67	
	705	*705*	*694*	*707,1*	*656,18*	(677)	
		670	675	674			
3		6 657,4	6 982,94	7 338			8 623,43
		15 017	14 316,67	13 622	(12 262)	*669*	11 593,13
		700	*695*				

* Bei den unterstrichenen Banden ist die Rotationsstruktur analysiert.

Tabelle 2. Verzeichnis der Kanten.

$v'v''$	λ Å	ν cm^{-1}	$v'v''$	λ Å	ν cm^{-1}
00	7308,17	13 679,55	21	6968,11	14 347,14
01	7711,93	12 963,37	22	7328	13 642
02	8152,86	12 262,27	23	7721,1	12 948,0
03	8642,59	11 567,43	24	8167,13	12 240,85
10	6956,14	14 371,84	25	8629,73	11 584,67
11	7318,27	13 660,68	31	6657,4	15 017
12	7715,48	12 957,40	32	6982,94	14 316,67
13	8152,86	12 262,27	33	7338	13 622
14	8652,09	11 554,73	36	8623,43	11 593,13
20	6641,9	15 052			

tionskonstanten schließen läßt. Weiter ergibt sich eine Erklärung für die unübersichtliche Struktur der Bande bei 8152 daraus, daß an dieser Stelle mindestens drei Kanten überlagert sind.

Andererseits ist das angegebene Schema auch nicht frei von Schönheitsfehlern: so war es nicht möglich, die Bande (2, 4) zu analysieren, in der man natürlich dieselbe Störung der Rotationsstruktur wiederfinden müßte wie in der Bande (1, 4) (bei 8652). Die Zuordnung dieser beiden Banden zu einem gemeinsamen gestörten unteren Term $v'' = 4$ kann also auf diesem Wege nicht gestützt werden. Ihre Berechtigung muß man allein mit der Größe der Differenz ihrer Schwingungszahlen begründen, die genau gleich der Differenz bei den anderen Banden mit $v' = 2$ und $v' = 1$ ist, und mit der Tatsache, daß an den Stellen, wo bei einem ungestörten $v'' = 4$ die beiden Banden zu erwarten wären, nichts zu sehen ist. Weiter fällt die Erklärung der Tatsache schwer, daß die Intensität der Banden mit $v' = 1$ relativ größer ist als bei $v' = 0$ (siehe weiter unten). Weniger Schwierigkeiten macht die Tatsache, daß keine Banden mit v' größer als drei angegeben werden. Man könnte hier an Prädissoziation denken, es ist aber auch durchaus möglich, daß man bei sorgfältiger Untersuchung des Spektralgebiets zwischen 6000 und 7000 Å noch einige aus der großen Zahl der dort auftretenden schwachen Banden herausfinden kann, die dem hier betrachteten System angehören und bei denen v' größer als drei ist. Auf der Suche nach Fortsetzungen der übrigen Diagonalen wird man dagegen wohl kaum Erfolg haben, weil das Intensitätsmaximum der Rotationslinien ziemlich weit von der Kante entfernt liegt und die schwachen Kanten daher im dichten Liniengewirr untergehen.

Die Schwingungskonstanten ergeben sich aus diesem Kantenschema wie folgt:

$$\nu_0 = 13682{,}18 \text{ cm}^{-1}$$
$$\omega_e' = 705{,}8 \text{ „} \qquad \omega_e' x_e' = 5{,}2 \text{ cm}^{-1}$$
$$\omega_e'' = 718{,}5 \text{ „} \qquad \omega_e'' x_e'' = 4{,}1 \text{ „}$$

Für die Nullstellen ergibt sich wegen des hier fast konstanten Abstandes der Nullstellen von der Kante dieselbe Formel, mit dem Unterschied, daß für ν_0 der Wert 13676,7 cm^{-1} einzusetzen ist.

Die Analyse der Rotationsstruktur gelang am vollständigsten bei der fast gar nicht überlagerten Bande (1, 4) (bei 8652 Å). Die Festlegung der Laufzahl der Linien wurde zunächst durch eine Störung ermöglicht, mit deren Hilfe es gelang, Linien gleicher Laufzahl einander zuzuordnen und Kombinationsbeziehungen aufzustellen. Gestützt wurde die so erhaltene Numerierung der Linien durch die Auffindung der Anfänge der Zweige auf der Aufnahme zweiter Ordnung. Aus diesen Aufnahmen ergab sich auch durch das Auftreten von R (0) und P (1) der Beweis für die Vermutung,

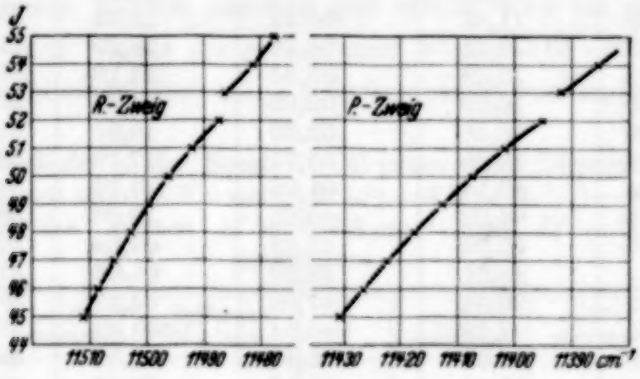


Fig. 4.

Ausschnitt aus dem Fortratdiagramm der Bande 8652 Å (1,4) mit gestörtem Linienverlauf.

daß die beiden Elektronenterme $^1\Sigma$-Terme seien, die sich zunächst nur auf das Fehlen von Q-Zweigen stützte, und die Feststellung, daß die Störung im unteren Term liegt. Auch bei der Bande (0, 0) konnten R (0) und P (1) gemessen werden, während das bei der dritten analysierten Kante (1, 1) wegen der Überlagerung mit den Linien der (0, 0)-Bande begreiflicherweise nicht möglich war.

Die Tabelle 3 bringt die eingeordneten Linien der 8652-Bande und die daraus berechneten Termdifferenzen für den oberen und den unteren Elektronenzustand. Beim oberen Term war aus den Differenzen nicht nur die Berechnung der Konstanten B', sondern auch die des Koeffizienten D' des biquadratischen Gliedes im Termansatz möglich. Tabelle 4 bringt dann eine Gegenüberstellung der mit diesen Konstanten berechneten Werte der Termdifferenzen mit den aus den Messungen gewonnenen. Irgendwelche systematischen Abweichungen ergeben sich nicht, so daß man also schließen kann, daß der Hundsche Kopplungsfall b realisiert ist. Der Koeffizient D'

Tabelle 3. Einordnung der Rotationsstruktur der 8652-Bande ($v' - v'' = 1 - 4$).

J	λR	λP	νR	νP	$\Delta_2 F'$	$\Delta_2 F''$
0	8655,81		11 549,76			
1		86(57,45)		11 5(47,58)		(3,13)
2	54,62	(58,23)	51,35	(46,54)	(4,81)	
3	54,12	(59,08)	52,02	(45,40)	(6,62)	(7,15)
4	53,67	(59,99)	52,62	(44,19)	(8,43)	(8,98)
5	53,36	(60,85)	53,03	(43,04)	(9,99)	—
6						
7						
8		63,65		39,31		
9		64,77		37,82		
10		66,07		36,09		
11	52,09	67,45	54,73	34,25	20,48	
12		68,80		32,46		
13		70,28		30,49		
14	52,48	71,83	54,21	28,43	25,78	
15	52,83	73,44	53,74	26,29	27,45	30,03
16	53,13	75,03	53,34	24,18	29,16	31,86
17	53,50	76,76	52,85	21,88	30,97	33,72
18	53,89	78,46	52,33	19,62	32,71	35,66
19	54,32	80,29	51,75	17,19	34,56	37,59
20	54,85	82,14	51,05	14,74	36,31	39,52
21	55,45	84,03	50,25	12,23	38,02	41,47
22	56,10	86,03	49,38	09,58	39,80	43,29
23	56,74	88,01	48,52	06,96	41,56	45,11
24	57,45	90,04	47,58	04,27	43,31	47,10
25	58,23	92,19	46,54	11 501,42	45,12	49,01
26	59,08	94,35	45,40	11 498,57	46,83	50,87
27	59,99	96,54	44,19	95,67	48,52	52,75
28	60,85	8698,83	43,04	92,65	50,39	54,58
29		8701,13		89,61		56,61
30	62,88	03,54	40,34	86,43	53,91	
31	63,94	05,90	38,93	83,31	55,62	60,27
32	65,02	08,36	37,49	80,07	57,42	62,24
33	66,21	10,92	35,90	76,69	59,21	64,33
34	67,45	13,60	34,25	73,16	61,09	66,05
35	68,73	16,12	32,55	69,85	62,70	67,91
36	70,06	18,79	30,78	66,34	64,44	69,83
37	71,53	21,54	28,83	62,72	66,11	71,75
38	72,94	24,35	26,95	59,03	67,92	73,56
39	74,47	27,21	24,92	55,27	69,65	75,51
40	76,02	30,13	22,86	51,44	71,42	77,37
41	77,65	33,10	20,70	47,55	73,15	79,31
42	79,33	36,15	18,47	43,55	74,92	81,22
43	81,08	39,26	16,14	39,48	76,66	83,15
44	82,92	42,44	13,70	35,32	78,38	85,10
45	84,83	45,71	11,17	31,04	80,13	87,06
46	86,81	49,08	08,55	26,64	81,91	89,01
47	88,90	52,51	05,78	22,16	83,62	90,97
48	91,13	56,02	11 502,83	17,58	85,25	93,20
49	93,55	59,86	11 499,63	12,58	87,05	95,45
50	96,15	63,85	96,19	07,38	88,81	97,90
51	8699,15	68,19	92,22	11 401,73	90,49	101,06
52	8702,79	73,27	87,42	11 395,13	92,29	100,02
53	03,54	75,53	86,43	92,20	94,23	101,98
54	07,51	80,74	81,19	85,44	95,75	

wurde aus den Meßresultaten mit Hilfe des Verfahrens der kleinsten Quadrate gewonnen. Da wegen der Störung im unteren Term, deren Maximum sich bei der Laufzahl 53 befindet, die Differenzen schon von der Laufzahl 40 an nicht mehr zur Berechnung von D'' benutzt werden können, wird die Zahl der übrigbleibenden Werte im Vergleich zur Kleinheit der gesuchten Konstanten zu gering, als daß das Verfahren der kleinsten Quadrate auch hier erfolgreich angewendet werden könnte, und ich habe daher auf die Berechnung von D'' verzichtet[1]). Da die Beziehung

$$D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$$

von den gefundenen Werten ziemlich gut erfüllt wird (es ergibt sich für $D_e' = 0{,}70 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^{-1}$ statt des gefundenen Wertes $0{,}65 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^{-1}$), darf man vielleicht schließen, daß keine l-Entkopplung vorhanden ist.

Tabelle 4. Vergleich der in der Bande (1—4) gemessenen Differenzen des oberen Terms ($\Delta_2 F'$) mit den aus der Formel $\Delta_2 F'(J) = 4 B'(J + {}^1/_2) - 8 D' [(J + {}^1/_2)^3 + (J + {}^1/_2)]$ mit den Werten $B' = 0{,}443\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $D' = 0{,}65 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^{-1}$ berechneten.

J	$\Delta_2 F'(J)$ berechnet	$\Delta_2 F'(J)$ gemessen	Differenz ber./gem.	J	$\Delta_2 F'(J)$ berechnet	$\Delta_2 F'(J)$ gemessen	Differenz ber./gem.
0	0,89			31	55,66	62	+ 0,04
1	2,66			32	57,41	42	— 01
2	4,43	(4,81)	— 0,38	33	59,16	21	— 05
3	6,20	(6,62)	— 42	34	60,92	1,09	— 17
4	7,97	(8,43)	— 50	35	62,68	70	— 02
5	9,75	(9,99)	— 24	36	64,43	44	— 01
11	20,37	48	— 11	37	66,18	11	+ 07
14	25,67	78	— 11	38	67,92	92	00
15	27,45	45	00	39	69,67	65	+ 02
16	29,22	16	+ 06	40	71,42	42	00
17	30,98	97	+ 01	41	73,17	15	+ 02
18	32,75	71	+ 04	42	74,91	92	— 01
19	34,51	56	— 05	43	76,65	66	— 01
20	36,28	31	— 03	44	78,39	38	+ 01
21	38,05	02	+ 03	45	80,14	13	+ 01
22	39,81	80	+ 01	46	81,88	91	— 03
23	41,57	56	+ 01	47	83,61	62	— 01
24	43,33	31	+ 02	48	85,35	25	+ 10
25	45,10	12	— 02	49	87,08	05	+ 03
26	46,86	83	+ 03	50	88,82	81	+ 01
27	48,62	52	+ 10	51	90,55	49	+ 06
28	50,38	39	— 01	52	92,28	29	— 01
29	52,14	—	—	53	94,01	23	— 22
30	53,90	91	— 01	54	95,74	75	— 01

[1]) Der in Tabelle 7 angegebene Wert ist geschätzt und zur Berechnung von B_4'' benutzt.

Es folgen in den Tabellen 5 und 6 die Resultate, die aus den Banden bei 7308 und 7318 erhalten wurden. Die aus allen drei Banden berechneten Konstanten sind dann in Tabelle 7 nochmals zusammengestellt. Der Wert von B_4'' ist nur unter Benutzung der Termdifferenzen 25 bis 40 gewonnen, da die tieferen Glieder offenbar wegen eng benachbarter starker Linien ungenau gemessen sind. Aus den Resultaten läßt sich die Größe von α_e'' zu etwa 0,001 cm^{-1} abschätzen, was auch leidlich mit dem Wert $\alpha_e = 6\, B_e^2/\omega_e$, der sich aus dem Kratzerschen Ansatz ergibt und im vorliegenden Falle gleich 0,002 ist, übereinstimmt.

Bei der Betrachtung der Intensitätsverteilung der Banden fällt sofort auf, daß das Niveau $v' = 1$ weitaus am stärksten angeregt ist. Daran

Tabelle 5. Einordnung der Rotationslinien der 7308-Bande (0, 0).

J	λR	λP	νR	νP	$\Delta_2 F''$	$\Delta_2 F'''$
0	7310,51		13 675,17			
1		7311,55		13 673,23		2,94
2		12,08		72,23		
3	09,42	12,65	77,22	71,18	6,04	
4		13,33		69,90		8,61
5	08,74	14,02	78,48	68,61	9,87	
6		14,82		67,11		12,68
7	08,46	15,52	79,01	65,80	13,21	
8	08,34	16,35	79,24	64,26	14,98	16,16
9		17,25		62,85		18,40
10	(K)[1] 08,21		79,48	60,84	18,64	
11	(K) 08,21	18,18	79,48			22,32
12		20,15		57,16		24,18
13		21,15		55,30		
14		22,19		53,36		
15	08,66	23,42	78,63	51,06	27,57	
16	08,96	24,70	78,07	48,68	29,39	31,79
17	09,19	25,69	77,64	46,84	30,80	
18	09,56		76,95			
19	09,90		76,31			
20	10,26		75,64			
21	10,74		74,74			
22	11,21		73,87			
23	11,76		72,83			
24	12,33		71,73			
25	12,96		70,59			
26	13,62		69,37			
27	14,37		67,97			
28	15,10		66,60			
29	15,92		65,07			
30	16,77		63,47			
31	17,69		61,76			
32	18,59		60,08			
33	19,52		58,34			

[1]) K = Kante.

Tabelle 6. Einordnung der Linien der Bande 7318 (1, 1).

J	λR	λP	νR	νP	$\Delta_2 F'$	$\Delta_2 F''$
1	7320,45		13 656,61			
2						4,88
3	19,68	7323,06	58,03	13 651,73	6,30	
4		23,71		50,52		8,57
5		24,29		49,44		
6	18,86	24,99	59,51	48,15	11,36	
9		27,66		43,17	(17,27)	
10	(*K*) 18,39	28,56	60,44	41,48	18,96	(20,78)
11	(18,47)	29,55	60,33	39,66	20,67	22,60
12	18,47	30,55	60,33	37,80	22,53	24,45
13	18,59	31,58	60,08	35,88	24,20	26,21
14	18,74	32,52	59,81	34,12	25,69	28,03
15	19,00	33,64	59,31	32,05	27,26	30,17
16	19,20	34,93	58,95	29,64	29,31	32,02
17	19,52	36,20	58,34	27,29	31,05	33,27
18	19,75	37,39	57,91	25,07	32,84	35,26
19	20,15	38,70	57,16	22,65	34,51	37,91
20	20,58	40,12	56,36	20,00	36,36	39,76
21	21,01	41,53	55,56	17,40	38,16	
22	21,52		54,62			
23	22,04		53,64			
24	22,70		52,42			
25	23,42		51,06			
27	24,70		48,68			
28	25,69		46,84			
31	28,05		42,44			
32	28,95		40,77			
33	29,68		39,40			

Tabelle 7. Rotationskonstanten. Berechnet aus der Bande

8652 Å (1,4) $B_1' = 0{,}443\ \mathrm{cm^{-1}}$ D_1' $0{,}65 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^{-1}}$ B_4'' $0{,}480\ \mathrm{cm^{-1}}$
7318 Å (1,1) $B_1' = 0{,}444\ \mathrm{cm^{-1}}$ $B_1'' = 0{,}484\ \mathrm{cm^{-1}}$
7308 Å (0,0) $B_0' = 0{,}443\ \mathrm{cm^{-1}}$ $B_0'' = 0{,}483\ \mathrm{cm^{-1}}$

Daraus berechnet
$B_e' = 0{,}445\ \mathrm{cm^{-1}}$ $D_e' = 0{,}65 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^{-1}}$
$B_e'' = 0{,}484\ \mathrm{cm^{-1}}$
$D_e'' = 0{,}9 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^{-1}}$
$a_e'' = 0{,}001\ \mathrm{cm^{-1}}$

Trägheitsmomente $I_e' = 62{,}3 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2}$ $I_e'' = 57{,}2 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2}$

Kernabstände $r' = 1{,}82 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}$ $r'' = 1{,}74 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}$

änderte sich auch nichts als ich, vor allem um die sehr störenden Na- und K-Linien zu beseitigen, Versuche anstellte, das Spektrum in einer Flamme zu erzeugen. Es wurde eine Leuchtgasflamme benutzt, die am Ende eines Rohres brannte, das seinerseits von einem weiteren umgeben war. Durch dieses äußere Rohr wurde ein Nebel von $Ca(NO_3)_2$ in Sauerstoff zugeleitet, der mit einem Zerstäuber erzeugt wurde, wie er wohl zuerst von Gouy

angewandt und danach wiederholt beschrieben ist. Abgesehen davon, daß die Intensität des so erhaltenen Spektrums etwa $^1/_5$ so groß war wie bei Verwendung des Bogens (auch in erster Ordnung waren bei einer Belichtungszeit von 25 Stunden nur sehr schwache Aufnahmen der 8652-Bande zu erhalten), war an der Intensitätsverteilung nichts Wesentliches geändert. Die starke Bevorzugung des $v' = 1$-Niveaus hängt also möglicherweise damit zusammen, daß bei der Anregung des Moleküls die Verbrennungswärme des Ca wesentlich beteiligt ist. Diese Vermutung liegt um so näher, als der Dampfdruck des CaO in der Flamme gegenüber dem des Ca verschwindend klein ist, man also annehmen muß, daß die Lichtemission in dem Augenblick erfolgt, in dem das Molekül gebildet wird.

Über die Temperatur des Bandenträgers lassen sich aus einer Photometrierung der Banden, die ich im Institut von Herrn Prof. P. P. Koch[1]) in Hamburg ausführen konnte, Angaben machen, die aber im übrigen keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben sollen.

Ich ging dabei nicht von der Bestimmung des Intensitätsmaximums aus, die eine sehr geringe Genauigkeit ergeben hätte, weil die Intensitätskurve ziemlich flach verläuft, die Plattenempfindlichkeit dagegen äußerst rasch nach langen Wellen zu abfällt. Sondern ich stellte die Laufzahl derjenigen Linie des R-Zweiges fest, die mit einer unmittelbar daneben-liegenden Linie des P-Zweigs gleiche Intensität hatte. Die Laufzahl dieser Linie ist dann bei der 8652-Bande gegeben durch $J(R) = J(P) + 23$. Daraus und aus der Intensitätsgleichheit der beiden Linien kann man dann durch Einsetzen in die Intensitätsformeln für $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Kombinationen die Temperatur des Bandenträgers berechnen. Es ergibt sich

$$\frac{hc\,B_v}{kT} = \frac{\ln J - \ln (J-24)}{(J+\frac{1}{2})^2 - (J-22{,}5)^2}.$$

Bei den Bogenaufnahmen ergibt sich aus $J = 55$ eine absolute Temperatur des Bandenträgers von $T = 2850^0$ K und entsprechend bei der Flamme aus $J = 51$ etwa $T = 1850^0$ K. Danach scheint also thermodynamisches Gleichgewicht vorhanden zu sein.

Endlich habe ich daran gedacht, auf meinen Aufnahmen nach Isotopieeffekten zu suchen, obgleich die Aussichten natürlich bei einem Intensitätsverhältnis von 1 : 50 ziemlich klein sind. Auf der Aufnahme der Bande 7715 Å ist auch auf einer stark überbelichteten Platte zwischen den Linien einer vorgelagerten Bande nichts zu finden. Dagegen könnte man eine

[1]) Ich möchte die Gelegenheit nicht verfehlen, Herrn Prof. Koch auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen. Ebenso muß ich Herrn Dr. Heller, Hamburg, für seine Hilfe bei den Aufnahmen danken.

Kante bei 8141 als Isotopieeffekt deuten. Ich rechne aber auch dabei mit der Möglichkeit, daß sich bei einer eingehenden Untersuchung des noch nicht eingeordneten Bandensystems herausstellen könnte, daß die Bande diesem System angehört oder wenigstens von ihm überlagert ist. Auch bei der Bande 8652 ist der Nachweis des Isotops Ca_{44} nicht zu führen, weil an der Stelle, an der eine entsprechende Kante zu erwarten wäre (bei 8630), gerade eine Bande des Moleküls mit Ca_{40} liegt. So kann man also von einem überzeugenden Nachweis der Isotopenverbindung nicht sprechen, obgleich das Bandensystem an sich dazu geeignet erscheinen möchte (rotabschattierte Banden auf der langwelligen Seite der Nullstelle und ziemlich schweres zweites Atom, dessen Isotopen selbst nicht zu berücksichtigen sind).

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. Gudden meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel zu dieser Untersuchung und vor allem zur Aufstellung des Gitters und zum Ankauf einer Rechenmaschine verschafft hat. So sind wir dem Nürnberger Sonderfonds des Erlanger Universitätsbundes und der Firma Siemens-Reiniger-Veifa zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Außerdem habe ich Herrn cand. phys. K. Mahla für seine Hilfe bei den meistens nachts ausgeführten langen Aufnahmen zu danken.

Herrn Prof. Mecke, Heidelberg, habe ich für kritische Durchsicht des Manuskripts zu danken.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.)

Optische Untersuchungen von Entladungen durch kondensierte Funken in verdünnten Gasen.

Von **N. Ryde**, zurzeit in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1932.)

Es wird eine Methode beschrieben, die dazu verwendet werden kann, die elektrischen Felder zu bestimmen, in denen sich die Atome bei kondensierten Entladungen durch Geisslerröhren mit verdünnten Gasen befinden, um die Verteilung der Atome auf verschiedene Feldstärken und daraus die mittleren Feldstärken zu schätzen. Die Methode besteht darin, daß eine Linie aus dem Emissionsspektrum des betreffenden Gases ausgewählt wird, die einen einfachen, gut gemessenen Einfluß von elektrischen Feldern zeigt. Durch Intensitätsmessungen wird die wahre Verwaschenheit der Linie, die durch die Anwesenheit der interatomaren Felder verursacht ist, bestimmt. Aus der Relation zwischen Intensität und Wellenlänge und der Kenntnis der Abhängigkeit der Wellenlänge von der Feldstärke wird die Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Feldstärken berechnet; daraus läßt sich ein mittlerer Wert der Feldstärke schätzen.

Beim Studium der Verbreiterung der Spektrallinien hat sich herausgestellt, daß es eine ganze Reihe von Effekten gibt, die an dieser Verbreiterung beteiligt sind. Vom Gasdruck unabhängig sind der Effekt der Strahlungsdämpfung und der Dopplereffekt, während unter den Druckeffekten die Wirkung der Stoßdämpfung und des interatomaren Starkeffektes zu erwähnen sind. Es ist im allgemeinen sehr schwierig, Versuchsbedingungen zu finden, die die einzelnen Effekte isoliert zu studieren erlauben. Jedoch ist es bisweilen möglich, die Größe eines der Effekte bei Herabdrückung der anderen für die Verbreiterung allein maßgebend zu machen. Zu diesem Zweck scheint die durch den Einfluß des Starkeffektes verursachte Verbreiterung unter ziemlich reinen Bedingungen untersucht werden zu können. Solche Bedingungen sind bei den unten zu beschreibenden Versuchen angestrebt worden, bei denen durch ein besonderes Verfahren die Wirkung der anderen Verbreiterungsursachen erniedrigt wird.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, durch Studium der Intensitätsverteilung bei Spektrallinien in Spektren, die von der Lichtemission der Atome in verdünnten Gasen bei kondensierter Entladung herrühren, Schlüsse über die Größe der interatomaren Felder und über die Verteilung der Atome auf die verschiedenen Feldstärken zu ziehen. Das Verfahren bestand darin, daß eine Linie aus dem Emissionsspektrum des betreffenden Gases ausgewählt wurde, die nach Untersuchungen des Stark-

effektes in homogenen Feldern einen einfachen Einfluß des elektrischen Feldes zeigt, z. B. eine Linie, die im Felde eine einseitige Verschiebung ohne Aufspaltung ergibt. Dieser Fall, der am einfachsten ist, wird hier behandelt. Durch Messung der Verwaschenheit der Linie bei kondensierter Entladung durch eine Geisslerröhre ist es möglich, die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge zu bestimmen, und als graphische Repräsentation bekommt man eine Kurve von der Form, die durch Fig. 1a

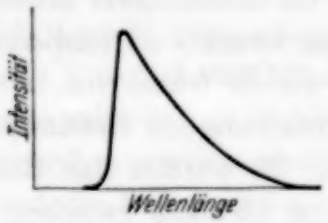


Fig. 1a.

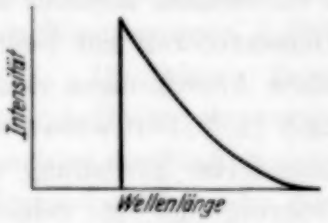


Fig. 1b.

veranschaulicht wird, und die sich je nach den Versuchsfehlern mehr oder weniger nahe an die theoretisch zu erwartende Linienform (Fig. 1b) anschließt. Sei J_λ die gemessene Intensität bei der Wellenlänge λ, N_F die mittlere Anzahl Atome, die sich in einem elektrischen Felde von der Feldstärke F befinden, und $\varphi(F)$ der Bruchteil, der Licht aussendet (Wellenlänge λ), so ist

$$J_\lambda \sim N_F \cdot \varphi(F). \tag{1}$$

Ein Mittelwert der Feldstärke berechnet sich dann aus dem Ausdruck

$$\overline{F} = \frac{\int_0^{F_{max}} N_F F \, dF}{\int_0^{F_{max}} N_F \, dF}, \tag{2}$$

oder nach (1):

$$\overline{F} = \frac{\int_0^{F_{max}} \frac{J_\lambda}{\varphi(F)} \cdot F \, dF}{\int_0^{F_{max}} \frac{J_\lambda}{\varphi(F)} \, dF}. \tag{3}$$

Die Integrale sind zwischen 0 und F_{max} zu erstrecken, wo F_{max} die größte der vorkommenden Feldstärken ist, die wohl praktisch unendlich groß wird.

$q(F)$ ist ein Maß der Übergangswahrscheinlichkeit der Linie und gibt die Veränderlichkeit dieser Größe mit der Feldstärke an. Sie kann durch Messung der Intensität der Linie in homogenen Feldern bestimmt werden. Somit setzt die Methode voraus, daß die räumliche und zeitliche Inkonstanz der elektrischen Felder der Nachbaratome die Verbreiterung nicht beeinflußt. Einwände gegen eine solche Annahme sind jedoch früher aus korrespondenzmäßigen Betrachtungen erhoben[1]).

Die entwickelte Methode ist verwendet, um kondensierte Entladungen durch Geisslerröhren mit Neon verschiedenen Druckes zu studieren. Die elektrischen Anordnungen sind die gleichen wie die früher von L. S. Ornstein und H. P. Bouwman für eine Untersuchung im Heliumspektrum bei kondensierter Entladung verwendeten[2]). Es wurden eine Reihe von Geisslerröhren, die mit reinem Neongas von Drucken zwischen 1 und 20 mm Hg gefüllt wurden, verfertigt. Die spektrale Zerlegung wurde durch einen großen Fuessschen Spektrographen erzielt. Für die Intensitätsmessungen wurde die Methode mit Stufenabschwächer verwendet; dadurch konnte der Intermittenzeffekt keine Schwierigkeiten geben. Der Stufenabschwächer (von Zeiss) wurde auf einen Schlitten unmittelbar vor dem Spalt befestigt. Eine Kondensorlinse bildete die Lichtquelle auf der Kollimatorlinse des Spektrographens ab. Die Durchlässigkeit der verschiedenen Stufen des Abschwächers unter den vorhandenen Beleuchtungsbedingungen wurde auf photographischem Wege bestimmt. Das geschah mit einer Standardlampe mit Wolframspiraldraht, die bei verschiedenen Stromstärken pyrometrisch in der Aufstellung geeicht war. Es wurden mit der Lampe eine Reihe von Spektren bei diesen Stromstärken auf dieselbe Platte aufgenommen und aus diesen durch Photometrieren für jede Stufe Intensität-Schwärzungs-Kurven bei verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Durch Verschiebung der Schwärzungskurven wurde in gewöhnlicher Weise das Verhältnis der Durchlässigkeit der Stufen berechnet.

Es wurde eine Reihe von Spektren der kondensierten Entladungen durch die Geisslerröhren unter Veränderung von Funkenstrecke (Entladungsspannung), Stromstärke (Stromdichte) und Röhrendruck aufgenommen. Schon die ersten Versuche zeigten starke Verbreiterungen der Linien des normalen Spektrums, die mit wachsender Funkenstrecke immer größer wurden und schon bei relativ niedrigen Entladungsspannungen so groß waren, daß das Spektrum ganz kontinuierlich erschien. Hand in Hand mit der Ausbildung des kontinuierlichen Spektrums ging ein allmähliches

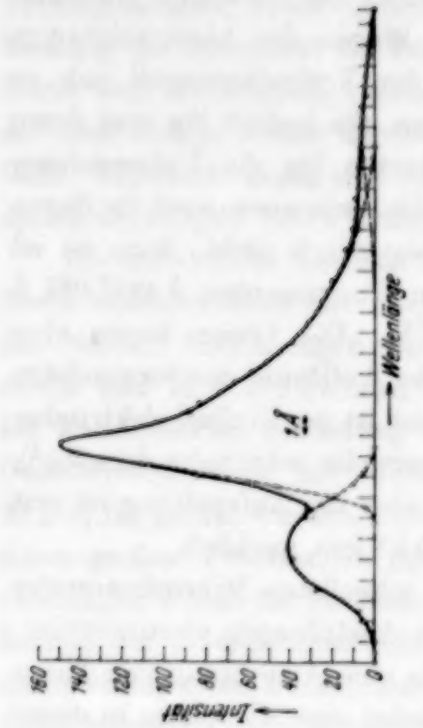
[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.
[2]) L. S. Ornstein u. H. P. Bouwman, ZS. f. Phys. **43**, 839, 1927.

Anwachsen der Intensität des Funkenspektrums, dessen Linien keinen meßbaren Verschiebungen unterlagen, was durch die bekannte Kleinheit des Starkeffektes seine Erklärung findet. Wegen des Linienreichtums des normalen Spektrums und der Größe der Verbreiterungen gab es Schwierigkeiten, eine passende Linie zu finden, die isoliert lag und deren Starkeffektverschiebung einfach ist. Am besten für die Untersuchung geeignet schien die Linie λ 4957 Å zu sein, und die Linie wurde auch für diesen Zweck ausgewählt. Ganz ideal war die Linie jedoch nicht, denn sie ist eigentlich doppelt, zusammengesetzt aus den Komponenten λ 4957,031 Å ($2\,p_7 - 5\,s_1''$) und λ 4957,125 Å ($2\,p_7 - 5\,s_1''''$). Die Linien liegen aber einander so nahe, daß sie noch lange nicht bei der Auflösung des verwendeten Spektrographen getrennt werden konnten. Auch ist der Einfluß elektrischer Felder auf die $5\,s_1''$- und $5\,s_1''''$-Terme zufälligerweise sehr nahe derselbe[1]). Beide Terme werden im Felde aufgespalten, aber die Aufspaltung ist erst bei Feldstärken von der Größenordnung 100 kV/cm merklich.

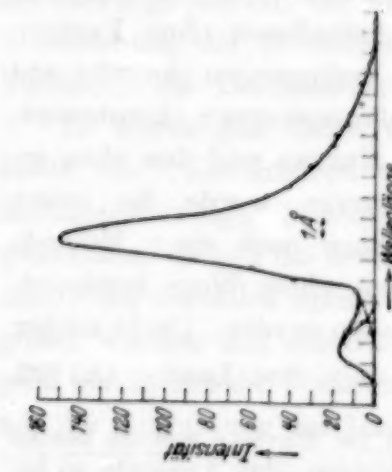
Die ausgewählte Linie wurde mit dem schnellsten Mikrophotometer des Utrechter Instituts in den verschiedenen Abstufungen photometriert. Für die Ausmessung der Photogramme wurde eine Anordnung von Herrn Assistenten J. Wouda verwendet, der demnächst eine Mitteilung in dieser Zeitschrift darüber veröffentlichen wird. Durch diese Methode wurde eine sehr schnelle Ausmessung ohne Einbuße an Genauigkeit ermöglicht. Aus den Maxima der Schwärzung der Linie in den verschiedenen Abstufungen wurde eine Intensität-Schwärzungskurve konstruiert und durch Verwendung von dieser die Schwärzung-Wellenlängenkurve in Intensität-Wellenlängenkurve umgewandelt. Diese Kurve gibt noch nicht die wahre Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge an, sondern ist vor allem durch den Dopplereffekt und durch den Spektrographen verwischt. Um den Einfluß dieser Effekte zu eliminieren, wurden auch Aufnahmen ohne Funkenstrecke, aber unter sonst möglichst denselben Bedingungen gemacht und daraus in ähnlicher Weise Intensität-Wellenlängenkurven konstruiert. Aus diesen die Apparatfunktion darstellenden Kurven und den oben erwähnten scheinbaren Intensität-Wellenlängenkurven wurde die wahre Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge nach einer Methode von Dr. van Cittert und Dr. Burger auf optischem Wege bestimmt. Die Methode wird in dieser Zeitschrift[2]) beschrieben werden. Die in solcher

[1]) Siehe J. S. Foster u. W. Rowles, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 80, 1929.

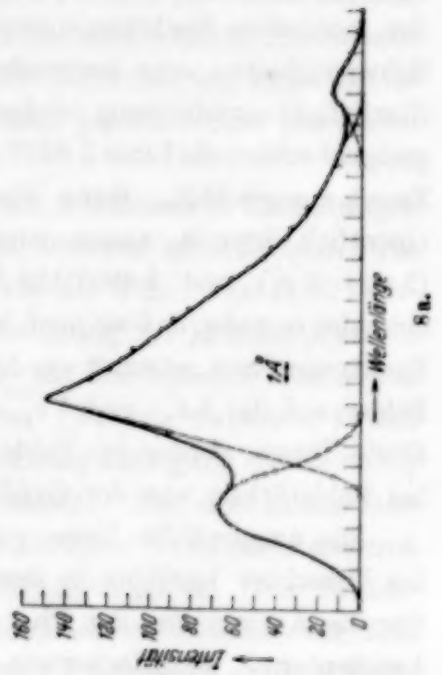
[2]) Ich sage den Herren Dr. van Cittert und Dr. Burger meinen besten Dank für die Freundlichkeit, mit der sie mir erlaubten, ihre Apparate zu benutzen, und für die wertvolle Hilfe dabei.


Intensität
Wellenlänge
1Å
0
20
40
60
80
100
120
140
160

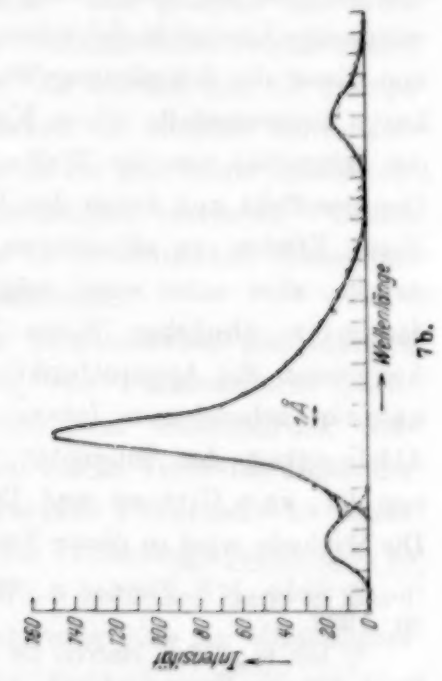
3c.


Intensität
Wellenlänge
1Å
0
20
40
60
80
100
120
140
160

3b.


Intensität
Wellenlänge
1Å
0
20
40
60
80
100
120
140
160

8a.


Intensität
Wellenlänge
1Å
0
20
40
60
80
100
120
140
160

7b.

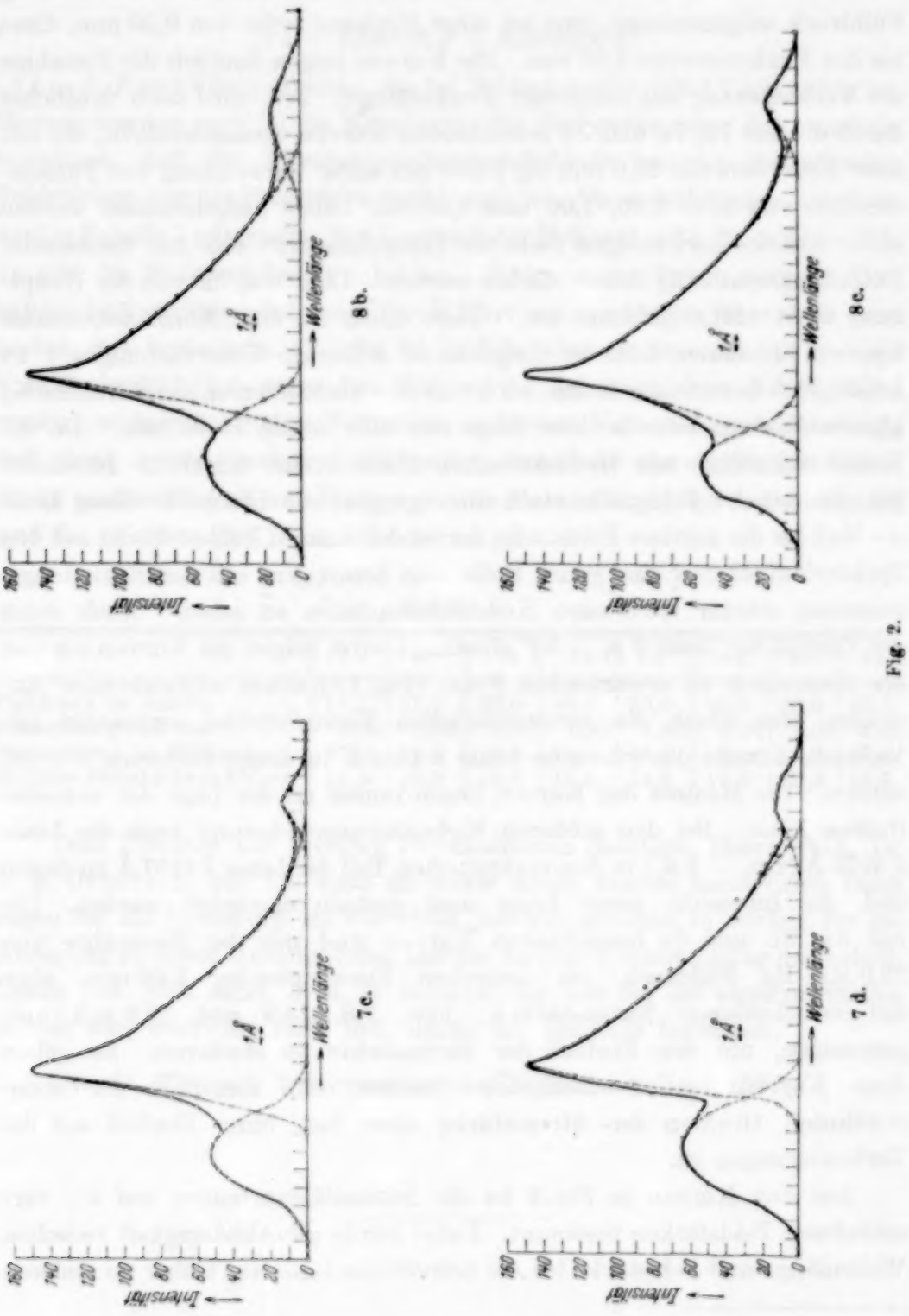


Fig. 2.

Weise erhaltenen Kurven sind in Fig. 2 reproduziert. Die beiden mit 3b und 3c bezeichneten Kurven sind mit einer Geisslerröhre von 11,1 mm Hg Fülldruck aufgenommen, jene bei einer Funkenstrecke von 0,50 mm, diese bei der Funkenstrecke 1,00 mm. Die Kurven zeigen deutlich die Zunahme der Verbreiterung mit steigender Funkenlänge. Dies wird noch deutlicher durch die mit 7b, 7c und 7d bezeichneten Kurven veranschaulicht, die mit einer Neonröhre mit 20,0 mm Hg Fülldruck unter Verwendung von Funkenstrecken von bzw. 0,50, 1,00 und 1,50 mm Länge aufgenommen worden sind. Auf der kurzwelligen Seite der Hauptlinie tritt eine mit wachsender Entladungsspannung immer stärker werdende Linie auf, die von der Hauptlinie nicht völlig getrennt ist. Diese Linie ist eine Kombinationslinie $2\,p_7 - 5\,f'$, deren feldfreie Lage nach früheren Untersuchungen[1]) zu λ 4950,80 Å bestimmt ist. Sie wird von den vorhandenen, verhältnismäßig kleinen Feldern betreffs ihrer Lage nur sehr wenig beeinflußt. Da die Kombinationslinie nur in elektrischen Feldern eine merkliche Intensität hat, die mit der Feldstärke stark ansteigt, gibt die Intensität dieser Linie ein Maß für die mittlere Feldstärke der interatomaren Felder. Es ist auf den Spektralaufnahmen eine ganze Reihe von derartigen, mit der Entladungsspannung stärker werdenden Kombinationslinien zu sehen. Auch wenn der Einfluß der Linie $2\,p_7 - 5\,f'$ eliminiert wird, zeigen die Kurven ein von der theoretisch zu erwartenden Form (Fig. 1b) etwas abweichendes Ansteigen, was durch die unvermeidlichen Versuchsfehler verursacht ist. Vielleicht könnte die schwache Linie λ 4955 Å in dieser Richtung störend wirken. Die Maxima der Kurven liegen immer an der Lage der unbeeinflußten Linie. Bei den größeren Verbreiterungen kommt auch die Linie λ 4973 Å ($2\,p_8 - 6\,d_1''$) in den verbreiterten Teil der Linie λ 4957 Å zu liegen und die Intensität dieser Linie muß deshalb eliminiert werden. Die mit 8a, 8b und 8c bezeichneten Kurven sind mit der Neonröhre von 20,0 mm Hg Fülldruck bei derselben Funkenstrecke, 1,00 mm, aber mit verschiedenen Stromstärken, bzw. 7,8, 14,9 und 19,0 mA aufgenommen, um den Einfluß der Stromdichte zu studieren. Es geben diese Kurven das überraschende Resultat, daß innerhalb der obenerwähnten Grenzen der Stromstärke diese fast ohne Einfluß auf die Verbreiterungen ist.

Aus den Kurven in Fig. 2 ist die Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Feldstärken bestimmt. Dabei wurde die Abhängigkeit zwischen Wellenlänge und Feldstärke für die betreffende Linie aus früher zu anderen

[1]) N. Ryde, ZS. f. Phys. **59**, 836, 1930.

Zwecken aufgenommenen Starkeffektaufnahmen ausgemessen, und in dieser Weise wurde die Relation

$$\Delta\lambda = 0{,}06053\,F + 0{,}000916\,F^2$$

($\Delta\lambda$ in Å, F in kV/cm) erhalten, die bei Feldstärken < 100 kV/cm gültig ist. Hieraus wurden nach (3) die Mittelwerte der Feldstärke unter der Annahme berechnet, daß die Übergangswahrscheinlichkeit bei den betreffenden Feldstärken von der Feldstärke unabhängig ist. Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 mitgeteilt. Ein Vergleich der $\overline{F}$-Werte in 3b, 3c und bzw. 7b, 7c gibt die Wirkung des Druckes an. Während der Druck etwa im Verhältnis 1 : 2 variiert wird, zeigt der $\overline{F}$-Wert nur ein kleines, aber doch ganz bestimmtes Anwachsen. Bei 8a, 8b und 8c wird die Stromdichte etwa im Verhältnis 1 : 2 : 2,5 unter im übrigen möglichst gleichen Bedingungen variiert, wobei die mittlere Feldstärke so kleinen Veränderungen unterliegt, daß diese, wenn überhaupt vorhanden, innerhalb der Meßfehler fallen. Einen großen Einfluß auf $\overline{F}$ zeigt nur die Funkenlänge, wie sowohl aus 3b und 3c, wie aus 7b, 7c und 7d hervorgeht.

Tabelle 1.

	3b	3c	7b	7c	7d	8a	8b	8c
Fülldruck in mm Hg . . .	11,1	11,1	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Funkenlänge in mm . . .	0,50	1,00	0,50	1,00	1,50	1,00	1,00	1,00
Stromstärke in Milliamp. .	17,0	21,0	16,0	16,0	16,0	7,8	14,9	19,0
Mittlere Feldstärke in kV/cm	11,4	16,0	12,2	17,4	19,6	19,0	19,4	18,5

Dem Direktor des hiesigen Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr L. S. Ornstein, will ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen für die Erlaubnis, im Utrechter Institut arbeiten zu dürfen, für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die rege Unterstützung der Arbeit. Herrn nat. phil. cand. J. M. W. Milatz, der mir bei der experimentellen Arbeit sehr wertvolle Hilfe lieh, danke ich ebenfalls herzlichst.

Utrecht, Physisch Laboratorium der Rijksuniversiteit, 1932.

Die Spektren Na IV, Mg V, Al VI und Mg III, Al IV im extremen Ultraviolett.

Von **Jonas Söderqvist** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Oktober 1932.)

Die Vakuumfunkenspektren von Natrium, Magnesium und Aluminium im extremen Ultraviolett sind aufgenommen, wie früher mitgeteilt ist[1]). Mit Hilfe dieser Messungsergebnisse sind nun Linien der obengenannten Spektren identifiziert worden.

Von den hier behandelten Spektren sind nur die Kombinationen $2\,s^2p^4\,{}^3P - 2\,s\,p^5\,{}^3P$ bei Na IV von Bruce B. Vance[2]), bei Mg V von Edlén und Ericson[3]) sowie von J. E. Mack und R. A. Sawyer[4]) und bei Al VI von Edlén und Ericson[3]) früher bestimmt worden. In den Spektren von Mg. III und Al IV sind die Übergänge zwischen den Termen $2\,s^2p^6\,{}^1S_0$ und $2\,s^2p^5\,3\,s\,{}^3P_1$, $2\,s^2p^5\,3\,s\,{}^1P_1$ von Edlén und Ericson (l. c.) identifiziert worden. Bruce B. Vance (l. c.) hat bei Na IV auch die Kombinationen $2\,s^2p^4\,{}^1S_0 - 2\,s\,p^5\,{}^1P_1$ und $2\,s^2p^4\,{}^1D_2 - 2\,s\,p^5\,{}^1P_1$ gefunden, dabei ist aber die erste Linie falsch identifiziert. Diese Kombination gibt nämlich die Linie $\lambda = 360{,}761$, und daß diese Anordnung die richtige ist, kann man daraus schließen, daß die Differenz der beiden Niveaus $2\,s^2p^4\,{}^1S_0$ und $2\,s^2p^4\,{}^1D_2$ auch bei Kombinationen mit anderen Niveaus auftritt.

Fig. 1 gibt das Aussehen des Natriumspektrums im Wellenlängenintervall 415 bis 135 Å wieder. Die Platten sind etwa zehnmal vergrößert. Das Spektrum *a* ist ohne, das Spektrum *b* bei Einschaltung von Selbstinduktionsspulen im Entladekreis aufgenommen. Man kann in diesen beiden Spektren leicht sehen, wie sich die Intensitäten der Linien der verschiedenen Ionisationsstufen bei der Einschaltung ändern. Na II-Linien haben auf der Platte *b* größere Intensität, Na III ungefähr dieselbe Intensität auf beiden Platten, aber je höher die Ionisation ist, desto mehr wird nun die Intensität in der Platte *b* vermindert.

In der Serie O I, F II, Ne III, Na IV usw. sind früher die drei ersten Spektren im sichtbaren Gebiet genau untersucht, nämlich O I von R. Fre-

---

[1]) Jonas Söderqvist, ZS. f. Phys. **76**, 316, 756, 1932.
[2]) B. Vance, Phys. Rev. **41**, 480, 1932.
[3]) B. Edlén u. A. Ericson, C. R. **190**, 173, 1930.
[4]) J. Mack u. R. Sawyer, Phys. Rev. **35**, 299, 1930.

richs[1]), F II von H. Dingle[2]) und Ne III von T. L. de Bruin[3]). Die Terme dieser Spektren und die der Spektren Na IV, Mg V und Al VI ändern sich auch im allgemeinen so, wie man es erwarten kann. Doch ist die Identifizierung der $3d\,^3P$- und $3d\,^3S\,(^2D)$-Niveaus in Ne III sehr unwahrscheinlich. Die Linien, die de Bruin als Übergänge zwischen $3p\,^3P\,(^2D)$ und $3d\,^3P\,(^2D)$ angesehen hat, liefern auch andere Werte der Differenz der Terme $3p\,^3P_2$ und $3p\,^3P_1\,(^2D)$ als den in der Termtabelle angegebenen Wert. Diese Differenz erhält man nämlich zwischen den Linien $3p\,^3P_2 - 3d\,^3P_2\,(^2D)$ ($\nu = 45248{,}03$) und $3p\,^3P_1 - 3d\,^3P_2\,(^2D)$ ($\nu = 45290{,}25$) und zwischen $3p\,^3P_2 - 3d\,^3P_1\,(^2D)$ ($\nu = 45274{,}87$) und $3p\,^3P_1 - 3d\,^3P_1\,(^2D)$ ($\nu = 45317{,}76$). Man findet dann $3p\,^3P_2 - 3p\,^3P_1\,(^2D)$ $= -42{,}22$ und $-42{,}89$; nach der Termtabelle ist die Differenz $= 95{,}93$. Weiter hat de Bruin ein Multiplett (λ 2473 — 2454) gefunden, das er theoretisch nicht deuten kann. Wenn man diese Linien gemäß der Tabelle 1 unten identifiziert, geben die Niveaus auch Werte, die, wenn man sie mit denselben Niveaus der anderen Spektren vergleicht, sehr wahrscheinlich sind.

Tabelle 1. Ne III.

J	λ	ν	Termkombination
4	2468,20	40 503,10	$3p\,^3P_1 - 3d\,^3P_2\ (^2D)$
2	2463,38	40 582,37	$3p\,^3P_1 - 3d\,^3P_1\ (^2D)$
6	2462,35	40 599,32	$3p\,^3P_2 - 3d\,^3P_2\ (^2D)$
2	2457,55	40 678,61	$3p\,^3P_2 - 3d\,^3P_1\ (^2D)$
5	2454,98	40 721,20	$3p\,^3P_2 - 3d\,^3S_1\ (^2D)$

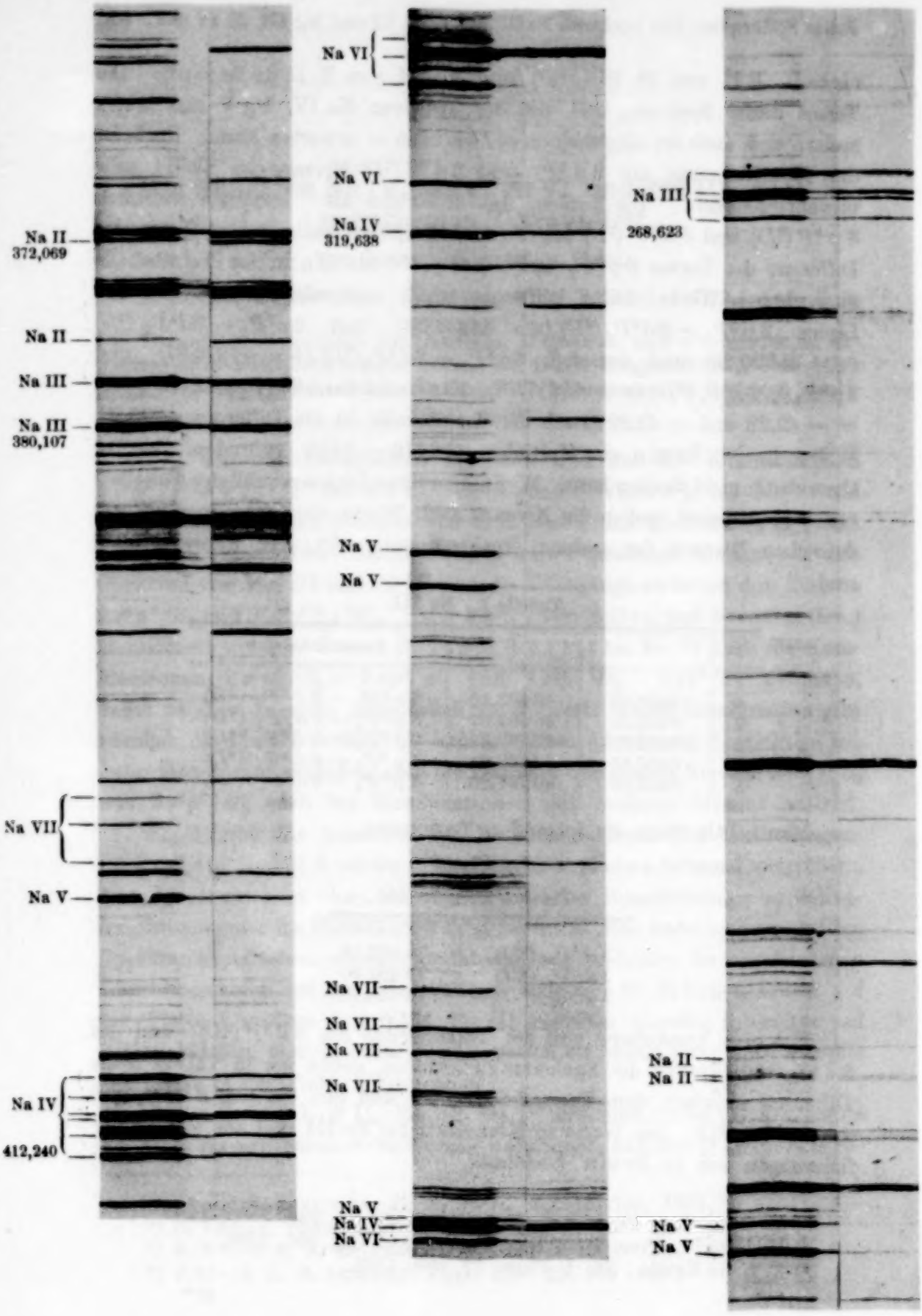
Man erhält dann die folgenden Termwerte.

Tabelle 2.
Termwerte in Ne III.

$3d\,^3P_2\ (^2D)$	74 562,19
$3d\,^3P_1\ (^2D)$	74 482,90
$3d\,^3S_1\ (^2D)$	74 440,16

Um eine Vorstellung von der Veränderung des $3d\,^3P\,(^2D)$- und des $3d\,^3S_1\,(^2D)$-Niveaus der Spektren zu erhalten, geben wir in Tabelle 3 die Differenz zwischen dem Term $3d\,^3D_3\,(^2D)$ und den Termen $3d\,^3P_2\,(^2D)$ und $3d\,^3S_1\,(^2D)$. Die Werte in Klammern bei Ne III sind aus den Identifizierungen von de Bruin berechnet.

[1]) R. Frerichs, Phys. Rev. **34**, 1239, 1929; **36**, 398, 1460, 1930.
[2]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 600, 1930.
[3]) T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **77**, 505, 1932.


Na II
372,069
Na II
Na III
Na III
380,107
Na VII
Na V
Na IV
412,240
Na VI
Na VI
Na IV
319,638
Na V
Na V
Na VII
Na VII
Na VII
Na VII
Na V
Na IV
Na VI
Na III
268,623
Na II
Na II
Na V
Na V

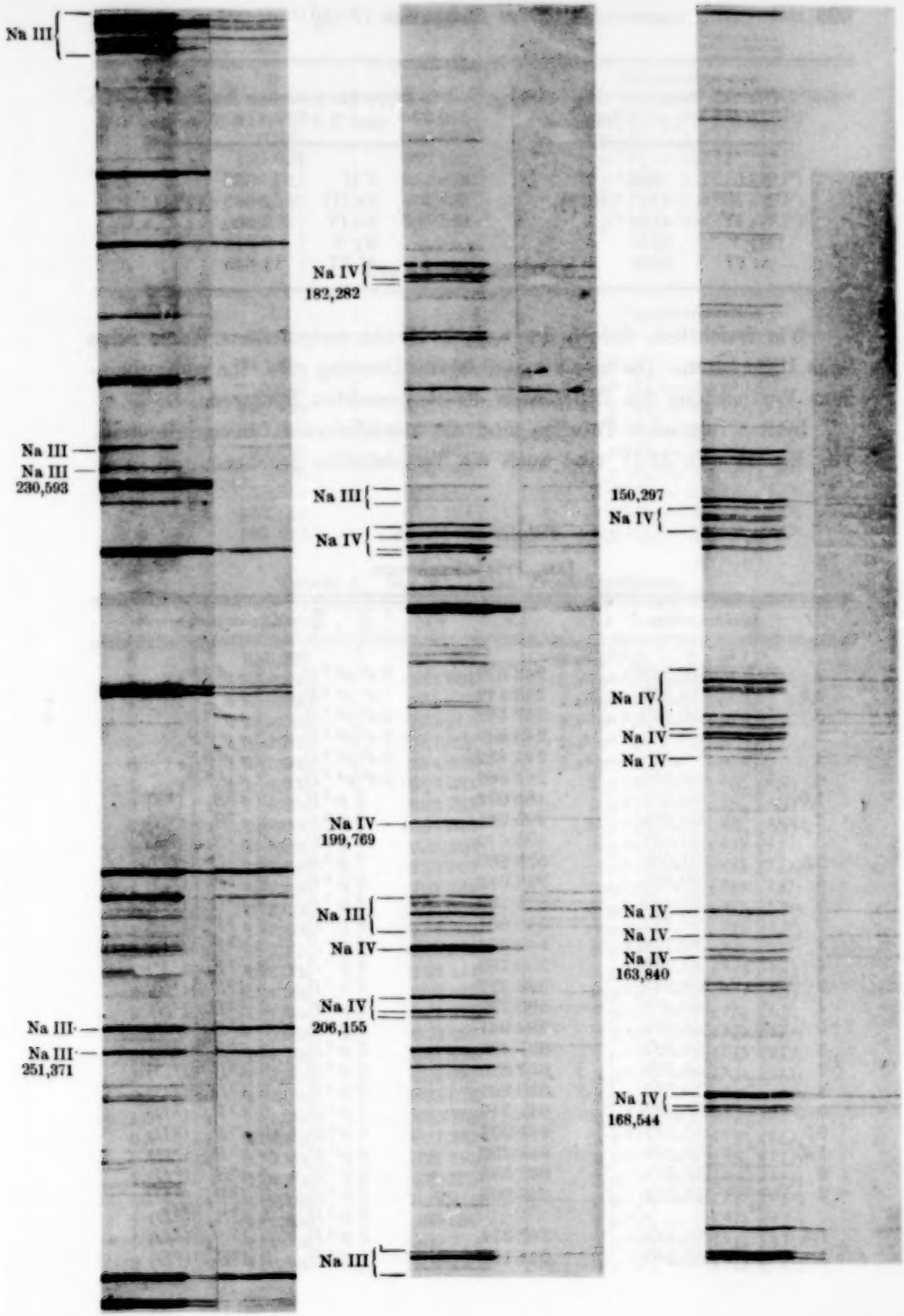

Na III
Na III
Na III
230,593
Na III
Na III
251,371
Na IV
182,282
Na III
Na IV
Na IV
199,769
Na III
Na IV
Na IV
206,155
Na III
150,297
Na IV
Na IV
Na IV
Na IV
Na IV
Na IV
163,840
Na IV
168,544

Fig. 1.

Tabelle 3.

Die Differenz zwischen den 3 d $^3D_3$- und 3 d $^3P_2$ (^2D)-Niveaus.		*Die Differenz zwischen den 3 d $^3D_3$ (^2D)- und 3 d $^3S_1$ (^2D)-Niveaus.*	
F II	982	F II	888
Ne III	2741 (7528)	Ne III	2 863 (7784)
Na IV	4194	Na IV	5 300
Mg V	5545	Mg V	8 313
Al VI	6638	Al VI	11 845

Wie ersichtlich, liefern die von de Bruin mitgeteilten Werte allzu hohe Differenzen. Die hier vorgeschlagene Deutung gibt eine wahrscheinliche Veränderung der Differenzen der untersuchten Spektren.

In den folgenden Tabellen sind die identifizierten Linien mitgeteilt. Für Mg III und Al IV sind auch die Termtabellen gegeben.

Tabelle 4. Na IV.

Das Triplettspektrum.

J	λ	ν	Termkombination
4	412,240	242 577	$2s^2p^4\,^3P_1 - 2s\,p^5\,^3P_2$
3,5	411,333	243 112	$2s^2p^4\,^3P_0 - 2s\,p^5\,^3P_1$
3	410,540	243 582	$2s^2p^4\,^3P_1 - 2s\,p^5\,^3P_1$
5	410,371	243 682	$2s^2p^4\,^3P_2 - 2s\,p^5\,^3P_2$
4	409,615	244 132	$2s^2p^4\,^3P_1 - 2s\,p^5\,^3P_0$
4	408,682	244 689	$2s^2p^4\,^3P_2 - 2s\,p^5\,^3P_1$
1,5	206,155	485 072	$2p\,^3P_0 - 3s\,^3S_1$ (^4S)
2	205,956	485 541	$2p\,^3P_1 - 3s\,^3S_1$ (^4S)
3	205,487	486 649	$2p\,^3P_2 - 3s\,^3S_1$ (^4S)
2,5	191,000	523 560	$2p\,^3P_0 - 3s\,^3D$ (^2D)
4	190,835	524 013	$2p\,^3P_1 - 3s\,^3D$ (^2D)
5	190,440	525 100	$2p\,^3P_2 - 3s\,^3D$ (^2D)
2	182,282	548 601	$2p\,^3P_0 - 3s\,^3P$ (^2P)
3	182,128	549 064	$2p\,^3P_1 - 3s\,^3P$ (^2P)
4	181,758	550 182	$2p\,^3P_2 - 3s\,^3P$ (^2P)
2	168,544	593 317	$2p\,^3P_0 - 3d\,^3D$ (^4S)
4	168,409	593 792	$2p\,^3P_1 - 3d\,^3D$ (^4S)
5	168,084	594 941	$2p\,^3P_2 - 3d\,^3D$ (^4S)
1	156,887	637 401	$2p\,^3P_0 - 3d\,^3D$ (^2D)
2	156,780	637 836	$2p\,^3P_1 - 3d\,^3D$ (^2D)
4	156,536	638 831	$2p\,^3P_2 - 3d\,^3D$ (^2D)
0	155,832	641 717	$2p\,^3P_0 - 3d\,^3P_1$ (^2D)
0,5	155,781	641 927	$2p\,^3P_1 - 3d\,^3P_2$ (^2D)
1 *d*	155,693	642 290	$2p\,^3P_1 - 3d\,^3P_{1,0}$ (^2D)
0	155,622	642 583	$2p\,^3P_0 - 3d\,^3S_1$ (^2D)
2	155,515	643 025	$2p\,^3P_2 - 3d\,^3P_2$ (^2D)+
			$2p\,^3P_1 - 3d\,^3S_1$ (^2D)
1,5	155,445	643 314	$2p\,^3P_2 - 3d\,^3P_1$ (^2D)
1	155,248	644 131	$2p\,^3P_2 - 3d\,^3S_1$ (^2D)

J	λ	ν	Termkombination
0	151,048	662 041	$2\,p\,^3P_0 - 3\,d\,^3P$ (^2P)
1	150,968	662 392	$2\,p\,^3P_1 - 3\,d\,^3P$ (^2P)
1	150,695	663 592	$2\,p\,^3P_2 - 3\,d\,^3P$ (^2P)
1	150,647	663 803	$2\,p\,^3P_0 - 3\,d\,^3D$ (^2P)
1	150,545	664 253	$2\,p\,^3P_1 - 3\,d\,^3D$ (^2P)
2	150,297	665 349	$3\,p\,^3P_2 - 3\,d\,^3D$ (^2P)

Das Singulettspektrum.

J	λ	ν	Termkombination
3	360,761	277 192	$2\,s^2\,p^4\,^1S_0 - 2\,s\,p^5\,^1P_1$
5	319,638	312 854	$2\,s^2\,p^4\,^1D_2 - 2\,s\,p^5\,^1P_1$
3	199,769	500 578	$2\,p\,^1D_2 - 3\,s\,^1D_2$ (^2D)
1	203,959	490 295	$2\,p\,^1S_0 - 3\,s\,^1P_1$ (^2P)
3	190,126	525 967	$2\,p\,^1D_2 - 3\,s\,^1P_1$ (^2P)
0	174,008	574 686	$2\,p\,^1S_0 - 3\,d\,^1P_1$ (^2D)
2	163,840	610 352	$2\,p\,^1D_2 - 3\,d\,^1P_1$ (^2D)
3	163,187	612 794	$2\,p\,^1D_2 - 3\,d\,^1D_2$ (^2D)
4	162,445	615 593	$2\,p\,^1D_2 - 3\,d\,^1F_3$ (^2D)

Tabelle 5. Mg V. *Das Triplettspektrum.*

J	λ	ν	Termkombination
6	355,326	281 432	$2\,s^2\,p^4\,^3P_1 - 2\,s\,p^5\,^3P_2$
5	354,223	282 308	$2\,s^2\,p^4\,^3P_0 - 2\,s\,p^5\,^3P_1$
4	353,300	283 046	$2\,s^2\,p^4\,^3P_1 - 2\,s\,p^5\,^3P_1$
7	353,094	283 211	$2\,s^2\,p^4\,^3P_2 - 2\,s\,p^5\,^3P_2$
5	352,202	283 928	$2\,s^2\,p^4\,^3P_1 - 2\,s\,p^5\,^3P_0$
6	351,089	284 828	$2\,s^2\,p^4\,^3P_2 - 2\,s\,p^5\,^3P_1$
1	146,621	682 031	$2\,p\,^3P_0 - 3\,s\,^3S_1$ (^4S)
2	146,464	682 762	$2\,p\,^3P_1 - 3\,s\,^3S_1$ (^4S)
2,5	146,083	684 542	$2\,p\,^3P_2 - 3\,s\,^3S_1$ (^4S)
2	137,880	725 268	$2\,p\,^3P_0 - 3\,s\,^3D$ (^2D)
3	137,748	725 963	$2\,p\,^3P_1 - 3\,s\,^3D$ (^2D)
4	137,414	727 728	$2\,p\,^3P_2 - 3\,s\,^3D$ (^2D)
1	132,623	754 017	$2\,p\,^3P_0 - 3\,s\,^3D$ (^2P)
3 *d*	132,485	754 802	$2\,p\,^3P_1 - 3\,s\,^3D$ (^2P)
3 *d*	132,171	756 596	$2\,p\,^3P_2 - 3\,s\,^3D$ (^2P)
1	122,034	819 444	$2\,p\,^3P_0 - 3\,d\,^3D$ (^4S)
2	121,922	820 197	$2\,p\,^3P_1 - 3\,d\,^3D$ (^4S)
3	121,644	822 071	$2\,p\,^3P_2 - 3\,d\,^3D$ (^4S)
2,5	115,013	869 467	$2\,p\,^3P_1 - 3\,d\,^3D$ (^2D)
2,5	114,785	871 194	$2\,p\,^3P_2 - 3\,d\,^3D$ (^2D)
1	114,300	874 891	$2\,p\,^3P_1 - 3\,d\,^3P_2$ (^2D)
0,5	114,211	875 572	$2\,p\,^3P_1 - 3\,d\,^3P_1$ (^2D)
1,5	114,059	876 739	$2\,p\,^3P_2 - 3\,d\,^3P_2$ (^2D)
0,5	113,995	877 231	$2\,p\,^3P_2 - 3\,d\,^3P_1$ (^2D)
0,5	113,935	877 693	$2\,p\,^3P_1 - 3\,d\,^3S_1$ (^2D)
1	113,700	879 507	$2\,p\,^3P_2 - 3\,d\,^3S_1$ (^2D)
1	111,183	899 418	$2\,p\,^3P_2 - 3\,d\,^3P_2$ (^2P)
1	111,158	899 620	$2\,p\,^3P_0 - 3\,d\,^3D$ (^2P)
1	111,023	900 714	$2\,p\,^3P_1 - 3\,d\,^3D$ (^2P)
2	110,850	902 120	$2\,p\,^3P_2 - 3\,d\,^3D$ (^2P)

Das Singulettspektrum.

J	λ	ν	Termkombination
5	312,311	320 194	$2s^2\,p^4\,{}^1S_0 - 2s\,p^5\,{}^1P_1$
8	276,581	361 558	$2s^2\,p^4\,{}^1D_2 - 2s\,p^5\,{}^1P_1$
3	142,933	699 628	$2p\,{}^1D_2 - 3s\,{}^1D_2\,(^2D)$
1,5	145,485	687 356	$2p\,{}^1S_0 - 3s\,{}^1P_1\,(^2P)$
2	137,234	728 682	$2p\,{}^1D_2 - 3s\,{}^1P_1\,(^2P)$
0	125,605	796 147	$2p\,{}^1S_0 - 3d\,{}^1P_1\,(^2D)$
1	119,401	837 514	$2p\,{}^1D_2 - 3d\,{}^1P_1\,(^2D)$
1,5	118,810	841 680	$2p\,{}^1D_2 - 3d\,{}^1D_2\,(^2D)$
2	118,083	846 862	$2p\,{}^1D_2 - 3d\,{}^1F_3\,(^2D)$

Tabelle 6. Al VI.

Das Triplettspektrum.

J	λ	ν	Termkombination
3	312,241	320 265	$2s^2\,p^4\,{}^3P_1 - 2s\,p^5\,{}^3P_2$
3	310,908	321 639	$2s^2\,p^4\,{}^3P_0 - 2s\,p^5\,{}^3P_1$
2	309,852	322 735	$2s^2\,p^4\,{}^3P_1 - 2s\,p^5\,{}^3P_1$
4	309,596	323 002	$2s^2\,p^4\,{}^3P_2 - 2s\,p^5\,{}^3P_2$
3	308,560	324 086	$2s^2\,p^4\,{}^3P_1 - 2s\,p^5\,{}^3P_0$
3	307,248	325 470	$2s^2\,p^4\,{}^3P_2 - 2s\,p^5\,{}^3P_1$
0	109,975	909 298	$2p\,{}^3P_0 - 3s\,{}^3S_1\,(^4S)$
1	109,843	910 390	$2p\,{}^3P_1 - 3s\,{}^3S_1\,(^4S)$
2	109,510	913 159	$2p\,{}^3P_2 - 3s\,{}^3S_1\,(^4S)$
3 *d*	104,357	958 249	$2p\,{}^3P_1 - 3s\,{}^3D\,(^2D)$
3	104,047	961 104	$2p\,{}^3P_2 - 3s\,{}^3D\,(^2D)$
0	101,020	989 903	$2p\,{}^3P_0 - 3s\,{}^3P\,(^2P)$
0,5	100,897	991 110	$2p\,{}^3P_1 - 3s\,{}^3P\,(^2P)$
1	100,616	993 878	$2p\,{}^3P_2 - 3s\,{}^3P\,(^2P)$
0	92,971	1075 604	$2p\,{}^3P_0 - 3d\,{}^3D\,(^4S)$
1	92,878	1076 681	$2p\,{}^3P_1 - 3d\,{}^3D\,(^4S)$
2	92,620	1079 680	$2p\,{}^3P_2 - 3d\,{}^3D\,(^4S)$
0	88,374	1131 555	$2p\,{}^3P_1 - 3d\,{}^3D\,(^2D)$
1	88,165	1134 237	$2p\,{}^3P_2 - 3d\,{}^3D\,(^2D)$
0	87,874	1137 993	$2p\,{}^3P_1 - 3d\,{}^3P_2\,(^2D)$
0	87,784	1139 160	$2p\,{}^3P_1 - 3d\,{}^3P_1\,(^2D)$
0,5	87,652	1140 875	$2p\,{}^3P_2 - 3d\,{}^3P_2\,(^2D)$
0	87,590	1141 683	$2p\,{}^3P_2 - 3d\,{}^3P_1\,(^2D)$
0	87,540	1142 335	$2p\,{}^3P_1 - 3d\,{}^3S_1\,(^2D)$
0	87,330	1145 082	$2p\,{}^3P_2 - 3d\,{}^3S_1\,(^2D)$

Das Singulettspektrum.

J	λ	ν	Termkombination
3	275,350	363 174	$2s^2\,p^4\,{}^1S_0 - 2s\,p^5\,{}^1P_1$
6	243,760	410 240	$2s^2\,p^4\,{}^1D_2 - 2s\,p^5\,{}^1P_1$
3	107,620	929 195	$2p\,{}^1D_2 - 3s\,{}^1D_2\,(^2D)$
0	109,288	915 014	$2p\,{}^1S_0 - 3s\,{}^1P_1\,(^2P)$
0,5	103,943	962 066	$2p\,{}^1D_2 - 3s\,{}^1P_1\,(^2P)$

Tabelle 7. Mg III.

J	λ	ν	Termkombination
6	234,258	426 880	$2\,p\,{}^1S_0 - 3\,s\,{}^3P_1$
7	231,730	431 537	$2\,p\,{}^1S_0 - 3\,s\,{}^1P_1$
4	187,194	534 205	$2\,p\,{}^1S_0 - 3\,d\,{}^3P_1$
4,5	186,510	536 164	$2\,p\,{}^1S_0 - 3\,d\,{}^1P_1$
1	182,973	546 529	$2\,p\,{}^1S_0 - 4\,s\,{}^3P_{1+}$
1,5	182,240	548 727	$2\,p\,{}^1S_0 - 4\,s\,{}^1P_{1+}$
1,5	171,395	583 448	$2\,p\,{}^1S_0 - 4\,d\,{}^3P_1$
2,5	170,802	585 473	$2\,p\,{}^1S_0 - 4\,d\,{}^1P_1$
0,5	169,746	589 116	$2\,p\,{}^1S_0 - 5\,s\,{}^3P_1$
0,5	169,150	591 191	$2\,p\,{}^1S_0 - 5\,s\,{}^1P_1$
1	164,954	606 230	$2\,p\,{}^1S_0 - 5\,d\,{}^3P_1$
1	164,384	608 332	$2\,p\,{}^1S_0 - 5\,d\,{}^1P_1$

Tabelle 8. Termtabelle Mg III.

$2\,p\,{}^1S_0$	647 264	$4\,s\,{}^3P_1$	100 735	$5\,s\,{}^1P_1$	56 073
$3\,s\,{}^3P_1$	220 384	$4\,s\,{}^1P_1$	98 537	$5\,d\,{}^3P_1$	41 034
$3\,s\,{}^1P_1$	215 727	$4\,d\,{}^3P_1$	63 816	$5\,d\,{}^1P_1$	38 932
$3\,d\,{}^3P_1$	113 059	$4\,d\,{}^1P_1$	61 791		
$3\,d\,{}^1P_1$	111 100	$5\,s\,{}^3P_1$	58 148		

Tabelle 9. Al IV.

J	λ	ν	Termkombination
7	161,686	618 483	$2\,p\,{}^1S_0 - 3\,s\,{}^3P_1$
8	160,073	624 715	$2\,p\,{}^1S_0 - 3\,s\,{}^1P_1$
5	130,403	766 854	$2\,p\,{}^1S_0 - 3\,d\,{}^3P_{1+}$
			Al V $2\,p\,{}^2P_2 - 3\,s\,{}^2P_1\,({}^3P)$
6	129,729	770 838	$2\,p\,{}^1S_0 - 3\,d\,{}^1P_1$
3	124,543	802 936	$2\,p\,{}^1S_0 - 4\,s\,{}^3P_1$
4	124,034	806 231	$2\,p\,{}^1S_0 - 4\,s\,{}^1P_1$
2,5	116,920	855 286	$2\,p\,{}^1S_0 - 4\,d\,{}^3P_1$
3,5	116,459	858 671	$2\,p\,{}^1S_0 - 4\,d\,{}^1P_1$
0	114,759	871 391	$2\,p\,{}^1S_0 - 5\,s\,{}^3P_1$
0	114,329	874 669	$2\,p\,{}^1S_0 - 5\,s\,{}^1P_1$
0,5	111,590	896 138	$2\,p\,{}^1S_0 - 5\,d\,{}^3P_1$
0,5	111,200	899 281	$2\,p\,{}^1S_0 - 5\,d\,{}^1P_1$

Tabelle 10. Termtabelle Al IV.

$2\,p\,{}^1S_0$	967 683	$4\,s\,{}^3P_1$	164 747	$5\,s\,{}^3P_1$	96 272
$3\,s\,{}^3P_1$	349 200	$4\,s\,{}^1P_1$	161 452	$5\,s\,{}^1P_1$	92 994
$3\,s\,{}^1P_1$	342 968	$4\,d\,{}^3P_1$	112 397	$5\,d\,{}^3P_1$	71 525
$3\,d\,{}^3P_1$	200 783	$4\,d\,{}^1P_1$	109 012	$5\,d\,{}^1P_1$	68 382
$3\,d\,{}^1P_1$	196 845				

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1932.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Über die Polarisation der Elektronen bei zweimaliger 90°-Streuung

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1932.)

Bei zweimaliger Streuung schneller Elektronen an Gold wird eine unsymmetrische Reflexion der zweimal in gleicher Richtung gestreuten Elektronen gefunden, von der durch Versuche mit magnetischen Querfeldern nachgewiesen werden kann, daß sie mit dem magnetischen Moment des Elektrons ursächlich zusammenhängt. Versuche bei 45° Streuung am Analysator machen es wahrscheinlich, daß die Polarisation der Elektronen am Atomkern erfolgt, jedoch stimmt der Gang der Polarisation mit der Strahlgeschwindigkeit nicht mit den Aussagen der Mottschen Theorie überein.

1. Aufgabestellung. Die vorliegende Untersuchung zum Nachweis des magnetischen Moments der Elektronen beschäftigt sich mit der zweimaligen Streuung schneller Elektronen um 90°. Derartige Versuche sind mit langsamen Elektronen bereits vor längerer Zeit von Joffé und Arseniewa[1]), von Davisson und Germer[2]) und von dem Verfasser[3]) mit negativem Erfolg ausgeführt worden. Auch mit Elektronen von 10 kV, die zweimal an Gold gestreut wurden, hat Langstroth[4]) keine unsymmetrische Reflexion finden können, die die Versuchsfehler von 1% überschritten hätte. Über Versuche mit positivem Ergebnis berichtet Dymond[5]). Er ließ Elektronen von 40 kV zweimal an Goldfolien streuen und fand dabei eine unsymmetrische Reflexion von $1{,}70 \pm 0{,}33\,\%$, wenn er annahm, daß bei 20 kV die Reflexion symmetrisch sei. Zugunsten einer Polarisation spricht dabei das Fehlen der unsymmetrischen Reflexion an Aluminium.

Bereits vor Veröffentlichung der Dymondschen Untersuchung hat der Verfasser Polarisationsversuche mit Elektronen von über 100 kV Geschwindigkeit durchgeführt. Es sollten dabei vor allen Dingen die Fehler, die beim Drehen der einen Goldfolie gegenüber der anderen entstehen

[1]) A. Joffé u. A. Arseniewa, C. R. **188**, 152, 1929.
[2]) C. J. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. **33**, 760, 1929.
[3]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **53**, 548, 1929.
[4]) G. O. Langstroth, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 558, 1932.
[5]) E. G. Dymond, ebenda, S. 638.

können, vermieden werden. Daher wurde an Stelle der Analysatorfolie ein dünner Golddraht verwendet. Um eine exakte Justierung der Apparatur ausführen zu können, muß man sich auf Relativmessungen beschränken. So wird die Streuung an Gold mit der an Aluminium, und die bei Elektronengeschwindigkeiten von über 100 kV mit der bei 20 kV verglichen. Des weiteren erscheint es unzulässig, aus dem Auftreten einer unsymmetrischen Reflexion allein schon auf eine Polarisation zu schließen, da bei den hohen Spannungen an der Versuchsapparatur leicht unübersichtliche Fehlerquellen entstehen können. Daß eine gefundene unsymmetrische Reflexion auch wirklich mit dem magnetischen Moment des Elektrons zusammenhängt, muß durch Versuche mit magnetischen Feldern nachgewiesen werden. Erwünscht ist naturgemäß die Bestimmung der Präzessionsperiode des magnetischen Elektronenkreisels aus der Einwirkung äußerer Magnetfelder.

2. Versuchsverfahren. Die Fig. 1 läßt das Schema der Versuchsanordnung ersehen. Die Zeichenebene der Fig. 1 sei Einfallsebene genannt. Ein Elektronenstrahl wird zunächst an einer dünnen Goldfolie gestreut. Die Elektronen im Winkelbereich der 90°-Streuung werden ausgeblendet und treffen auf einen dünnen Golddraht auf. Der Golddraht kann gegen einen Aluminiumdraht gleicher Stärke ausgewechselt werden. Die Ebene der Goldfolie — des Polarisators im optischen Sinne — steht senkrecht zur Einfallsebene, ebenso die Achse der Analysatordrähte. Die in der Einfallsebene um jeweils 90° gestreuten Elektronenmengen werden in zwei Auffängern gemessen, nachdem sie durch Goldfolien vor den Auffängern gefiltert wurden.

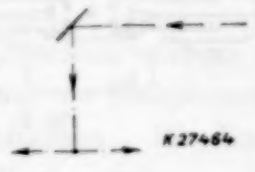


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung.

Die Messungen sind Relativmessungen. Um die Apparatur justieren zu können, wird angenommen, daß bei 20 kV keine Polarisation vorliegt. Darauf werden bei höheren Spannungen Vergleichsmessungen von Gold gegen Aluminium durchgeführt.

Eine genaue Beschreibung der Apparatur folgt im nächsten Abschnitt. Die weiteren Abschnitte enthalten Justierung, Fehlerkontrolle und Meßergebnisse. Ein folgender Abschnitt erbringt durch Versuche mit einem transversalen Magnetfeld den Nachweis, daß die gefundene unsymmetrische Reflexion mit dem magnetischen Moment des Elektrons ursächlich zusammenhängt. Daran schließen sich Versuche bei 45°-Streuung am Analysator und ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie an.

3. Beschreibung der Versuchsapparatur. Die Versuchsröhre ist in der Fig. 2 halbschematisch dargestellt. Die Glühkathode G wird von einem in

der Fig. 2 nicht eingezeichneten Glasrohr gehaltert. Die zwischen ihr und dem Anodenzylinder beschleunigten Elektronen treffen durch die Blende B_1 auf die Goldfolie P_1 auf. Die Blende B_1 ist eine Schlitzblende von $0{,}5 \times 2\,\text{mm}^2$,

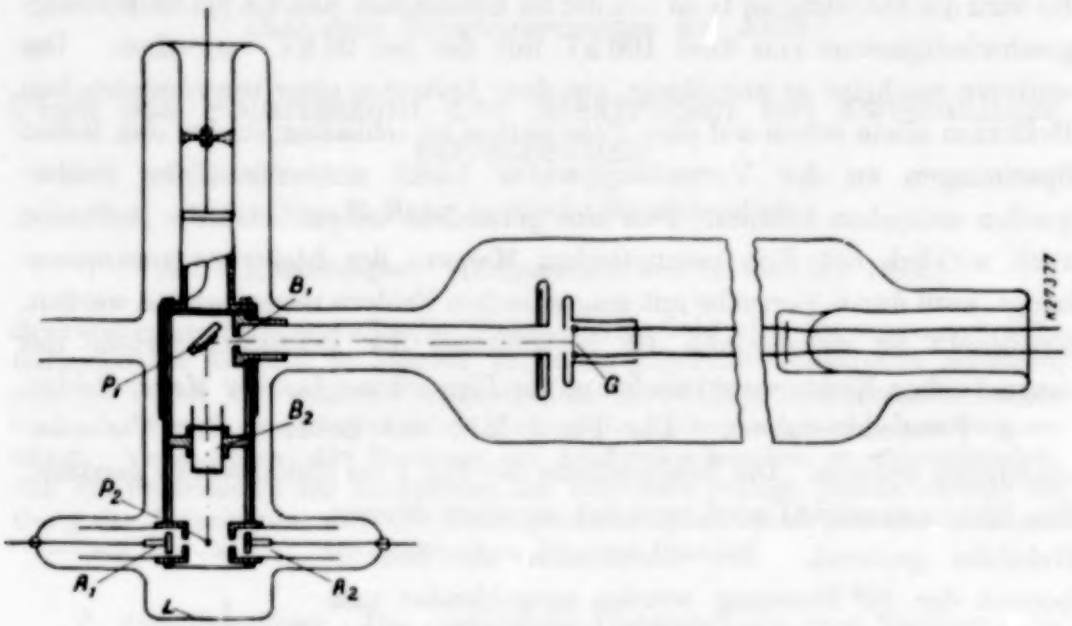


Fig. 2. Schnitt durch die Versuchsröhre (halbschematisch).

die längere Blendenseite liegt in der Einfallsebene. Die Folie P_1 besteht aus Goldblatt von etwa 1 μ Dicke. Die an ihr um 90° gestreuten Elektronen werden durch die zwei Blenden B_2 von je 0,2 mm Durchmesser und 20 mm Abstand ausgeblendet. Sie treffen auf den dünnen Draht P_2, den Analysator, auf. Die Drahtdicke beträgt 0,12 und 0,20 mm. Der Gold- und Aluminiumdraht sitzen auf derselben Achse, die senkrecht auf der Einfallsebene steht. Senkrecht zu P_2 sind in der Einfallsebene die Auffänger A_1 und A_2 angebracht. Die Kappen vor den Faradaykäfigen haben eine Öffnung von 2 mm, auf jeder Öffnung liegt eine Goldfolie gleicher Dicke, um Elektronen mit beträchtlichen Geschwindigkeitsverlusten von den Käfigen abzuhalten. Ein in das Glas eingebrannter Leuchtschirm L findet Verwendung bei der

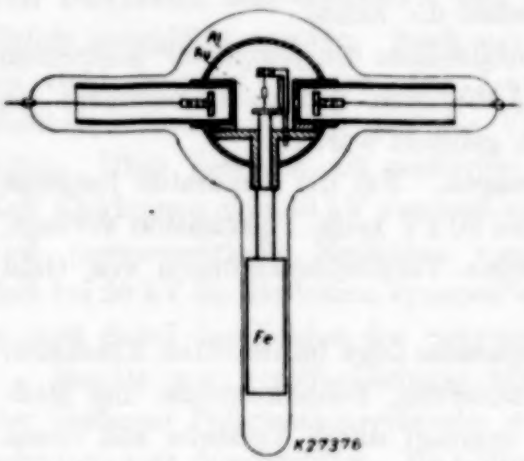


Fig. 3. Schnitt in Richtung $A_1 A_2$ senkrecht zur Ebene der Fig. 2.

Justierung. Der Elektronenstrahl läuft von der Anode an in geerdeten Metallhülsen, die durch eine Kupfereinschmelzung mit doppeltem Boden an der Glaswand der Röhre gehalten werden.

Die Metallteile der Röhre werden durch Hochfrequenz gut ausgeheizt. Eine große Stahlpumpe evakuiert die Röhre.

Um die Halterung der Analysatordrähte zu zeigen, ist in Fig. 3 ein Schnitt senkrecht zur Einfallsebene dargestellt. Die dünnen Drähte trägt ein Galgen, der mittels eines mittleren und eines seitlichen Führungsstiftes magnetisch bewegt werden kann. Dazu wird über den Anker *Fe* im Rohrfortsatz eine Magnetspule geschoben. Bei einem unteren bzw. oberen Anschlag des mittleren Führungsstiftes befindet sich dann der Au- bzw. Al-Draht im Strahlengang. Der seitliche Führungsstift kann entweder in eine Bohrung rechts auf der Grundplatte, wie in Fig. 3, oder auch links eingebracht werden. Ferner kann der Galgen auf dem mittleren Führungsstift vertauscht werden, so daß der Au-Draht sich unten anstatt wie in Fig. 3 oben befindet.

Die Auffänger A_1 und A_2 führen zu zwei Einfadenelektrometern E_1 und E_2 über eine Wippe. Die Zuführungsdrähte sowie die Elektrometer nebst Zubehör sind in geerdete Metallkästen eingeschlossen. Die Empfindlichkeit der Elektrometer kann laufend kontrolliert werden. Die Elektrometerausschläge werden mit beiden Augen gleichzeitig abgelesen.

4. Justierung. Die wesentliche Aufgabe der Justierung besteht in der Anbringung der beiden Gold- und Aluminiumdrähte. Die Drähte müssen möglichst genau auf ein und derselben Achse sitzen, die parallel zur Achse des mittleren Führungsstiftes der Fig. 3 läuft. Ferner sollen sie möglichst zentral von den aus den Blenden B_2 austretenden Elektronen getroffen werden.

Diese Forderungen zu erfüllen, wird zunächst ein paralleler Lichtstrahl der grünen Quecksilberlinie durch B_2 geschickt. Es entstehen Beugungserscheinungen, die durch die Drähte verlagert werden. Die Justierung gilt als gut, wenn bei gleich dicken Drähten die Beugungsfransen beim Auswechseln der Drähte im wesentlichen erhalten bleiben.

Darauf werden die Metallteile mit B_2 und P_2 in die Versuchsröhren eingeschmolzen und mit Elektronen von 20 kV Kontrollmessungen vorgenommen. Die einzelne Messung erfolgt in der Weise, daß man das eine Elektrometer abliest, wenn sich das andere auf 20,0 Skalenteile aufgeladen hat. Bei gleicher Elektrometerempfindlichkeit und bei fehlender Polarisation sollten nun im Falle idealer Justierung die Aufladungen in A_1 und A_2

gleich groß werden. Das hat sich indessen nie erreichen lassen. Wohl aber wurde erreicht, daß das *Verhältnis* der Aufladungen für den Golddraht bis auf 0,5 bis 1% gleich dem für den Aluminiumdraht wurde, wie die Tabelle 1 an einem Beispiel zeigt. Hierin bedeuten A_r und A_l die Aufladungen am rechten bzw. linken Elektrometer. Für Al wird dieses Verhältnis in der letzten Spalte der Tabelle gleich 100 gesetzt und mit I_r/I_l für Gold verglichen. Die Drahtdicke beträgt 0,20 mm.

Tabelle 1. 20 kV.

	A_r	A_l	A_r/A_l	I_r/I_l
Al	22,4	20,0	1,12	100
Au	22,6	20,0	1,13	100,5

Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Meßreihen. Die Ablesefehler der einzelnen Messung betragen etwa 1%.

Das erdmagnetische Feld war kompensiert; die Abweichung von A_r/A_l von 1 hat daher wohl geometrische Gründe. Im allgemeinen wurde A_r/A_l größer als 1 gefunden, wie im obigen Beispiel; einige Male doch auch kleiner als 1. Für die Feststellung der Polarisation erwies sich das, wie hier bereits betont sei, als ohne Belang.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Justierung der Drähte konnte stets so getroffen werden, daß für 20 kV $(A_r/A_l)_{Al} = (A_r/A_l)_{Au}$ mit einer Genauigkeit von 0,8 bis 1%.

5. Meßkontrollen. Die Kontrollmessungen umfassen Kontrollen des Elektronenstrahls sowie der Elektronenreflexion an den Analysatordrähten.

Schwankungen der Strahlintensität sind auf die Messungen ohne Einfluß, da die Ausschläge A_r und A_l gleichzeitig abgelesen werden.

Störung durch Gasentladungen verderben die Messungen. Solche Meßreihen werden von der Auswertung ausgeschieden.

Störungen durch elektrische Schwingungen traten manchmal trotz Einkapselung der ganzen Meßapparatur in Metallkästen auf. Die Schwingungsstörungen sind beträchtlich vermindert, wenn man einen geschlossenen Kreis Kathode der Hochspannungsanlage—Röhre—Anode herstellt und die Röhre über einen hohen Widerstand erdet, gegenüber der sonst oft gebräuchlichen Anordnung Kathode—Röhre—Erde—Anode.

Bei Änderung der Strahlgeschwindigkeit tritt im allgemeinen eine *Verlagerung des Elektronenstrahls* ein. Dadurch ändert sich das Verhältnis A_r/A_l kommt eine schlechte Justierung der Analysatordrähte hinzu, so

kann eine unsymmetrische Reflexion des einen Drahtes gegenüber dem anderen vorgetäuscht werden. Man kann diese Fehlerquelle eliminieren, indem man die Drähte im Galgen vertauscht oder indem man den Galgen herumschwenkt, wie es im vorigen Abschnitt beschrieben ist.

Durch die auftreffenden Elektronen werden *Röntgenstrahlen* ausgelöst teils an den Analysatordrähten, teils an den anderen Metallteilen. Der letztgenannte Beitrag ist stets derselbe, durch ihn kann daher keine unsymmetrische Reflexion vorgetäuscht werden. Die an den Analysatordrähten ausgelöste Röntgenstrahlintensität beeinflußt, wenn sie überhaupt zur Wirkung kommen kann, die Ausschläge A_r und A_l gleichmäßig, das Verhältnis A_r/A_l kann also nicht geändert werden. Schließlich können aber Röntgenstrahlen nur dadurch die Aufladung der Faradaykäfige beeinflussen, indem sie lichtelektrisch Elektronen auslösen. Die Anzahl dieser Elektronen ist aber verschwindend klein gegenüber den durch die Folien vor den Auffängern hindurchtretenden gestreuten Elektronen, wie der folgende Versuch zeigt. Macht man einen Leerversuch ohne die Analysatordrähte, so laden sich die Elektrometer etwa 80mal langsamer auf als mit den Drähten. Dieser Versuch zeigt gleichzeitig, daß der Anteil der *Streuelektronen* von den Metallwänden zu vernachlässigen ist.

Lenkt man mittels eines Magneten den Elektronenstrahl zwischen der Goldfolie P_1 und den Blenden B_2 ab, so daß Röntgenstrahlen und Streuelektronen nur noch an P_1 und Umgebung ausgelöst werden können, so sinkt die Elektrometeraufladung auf etwa den 380. Teil des Ausschlags mit Analysatordrähten. Die Stellung des Galgens, ob rechts oder links in der Fig. 3, ist ohne merklichen Einfluß auf den Ausschlag.

Im folgenden seien die durch die Analysatordrähte möglichen Störungen diskutiert.

Die Dicken der Drähte waren auf 0,005 mm einander gleich.

Der *Querschnitt der Drähte* kann von der Kreisform abweichen. Sind die Drähte merklich unrund, so wird sich das beim Schwenken des Galgens bemerkbar machen. Traten bei der Justierung der Apparatur mit 20 kV-Elektronen beim Schwenken des Galgens Abweichungen größer als 1% auf, so wurden diese Drähte ausgeschieden.

Ob der Aluminiumdraht genau genug mit dem Golddraht *auf einer Achse* sitzt, wird ebenfalls durch Schwenken des Galgens und außerdem noch durch Vertauschen der Drähte geprüft.

Um *Sauberkeit der Drahtoberfläche* zu gewährleisten, wurden die Drähte durch Alkohol entfettet, schwach geätzt und mit destilliertem Wasser gewaschen.

Die *Reflexionskoeffizienten* der Elektronen sind für Gold und Aluminium stark verschieden. Hierdurch können die einzelnen Ausschläge A_r und A_l beeinflußt werden, jedoch nicht, worauf es hier allein ankommt, A_r/A_l, abgesehen von schlechter Justierung, die aber durch die erwähnten Mittel stets geprüft wurde.

Schließlich wurde die *Elektrometerempfindlichkeit* laufend geprüft und die Ausschläge auf gleiche Empfindlichkeit reduziert. Eine weitere Kontrolle bestand im Vertauschen der Anschlüsse der Faradaykäfige A_1 und A_2 an die Elektrometer.

6. Meßergebnisse. Wie betont, sind die Messungen Relativmessungen der Reflexion von Gold gegen Aluminium unter der Voraussetzung, daß die Reflexion für beide Metalle bei 20 kV symmetrisch ist. Die durch die filternden Folien vor den Auffängern hindurchtretenden Elektronen haben Geschwindigkeiten, die von der Primärgeschwindigkeit bis zu einer durch die Foliendicke bestimmten Mindestgeschwindigkeit herabreichen.

Waren die Drähte so justiert, daß bei 20 kV keine unsymmetrische Reflexion größer als 0,5 bis 1% auftrat, so wurde für 130 kV und 250 kV eine unsymmetrische Reflexion gefunden, wie die Tabellen 2 und 3 zeigen. Die Reflexion an Gold bezogen auf Aluminium ist größer für Elektronen, die zweimal in derselben Richtung gestreut wurden, also in Fig. 1 entgegengesetzt dem Uhrzeiger. Die unsymmetrische Reflexion ist innerhalb eines Anodenstromes von 0,2 bis 1,5 mA unabhängig von der Stromstärke. Das Stromintervall ist nach unten begrenzt durch die zu einer genauen Messung nicht sehr groß gewählten Elektrometerempfindlichkeit (etwa $^1/_{50}$ V), nach oben durch die Belastbarkeit der Röhre unter Vermeidung von Glimmentladungen. Kontrollmessungen, wobei die Analysatordrähte aus dem gleichen Material waren, ergaben keine Unsymmetrie größer als 1%.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die Mittelwerte aus Gruppen von Meßreihen. Die Fehler in den Einzelmessungen der Meßreihen betragen bei 130 kV etwa 1%, bei 250 kV 2%. Jede Gruppe ist durch eine Änderung in der Justierung, Schwenken und Vertauschen des Galgens, Auswechseln der Drähte gekennzeichnet. Der Drahtdurchmesser ist in der letzten Spalte angegeben.

Die Tabellen enthalten folgende Ergebnisse: Bezogen auf 20 kV als Ausgangspunkt und bezogen auf Aluminium zeigt Gold eine unsymmetrische Reflexion der zweimal in gleicher Richtung gestreuten Elektronen, die für 130 kV $3{,}8 \pm 0{,}5\%$ und für 250 kV $9{,}6 \pm 0{,}5\%$ beträgt. Diese Angaben beziehen sich auf ein Geschwindigkeitsspektrum der Elektronen, das von der Primärenergie bis zu einer durch die Dicke der filternden Folien be-

Tabelle 2. 130 kV.

	A_r	A_l	A_r/A_l	I_r/I_l	D mm
Al	18,2	20,0	0,91	100	0,12
Au	19,0	20,0	0,95	104,2	
Al	18,4	20,0	0,92	100	
Au	19,3	20,0	0,965	105,0	
Al	19,6	20,0	0,98	100	0,20
Au	20,15	20,0	1,015	103,3	
Al	19,6	20,0	0,98	100	
Au	20,1	20,0	1,01	103,0	
Al	20,0	20,0	1,00	100	
Au	20,8	20,0	1,04	104,0	
				+ 3,8 ± 0,5 %	

Tabelle 3. 250 kV.

	A_r	A_l	A_r/A_l	I_r/I_l	D mm
Al	17,8	20,0	0,89	100	0,12
Au	19,5	20,0	0,976	109,8	
Al	18,2	20,0	0,91	100	
Au	20,2	20,0	1,02	110,2	
Al	19,2	20,0	0,96	100	0,20
Au	21,05	20,0	1,055	109,8	
Al	19,6	20,0	0,98	100	
Au	21,45	20,0	1,075	109,0	
Al	19,2	20,0	0,96	100	
Au	21,0	20,0	1,05	109,4	
				+ 9,6 ± 0,5 %	

stimmten Mindestenergie reicht. Es ist anzunehmen, daß für Elektronen der Primärenergie allein die Beträge der Unsymmetrie höher liegen.

Die unsymmetrische Reflexion steigt also mit steigender Primärgeschwindigkeit stark an.

Die Unsymmetrie ist für Drähte von 0,12 und 0,20 mm Durchmesser unabhängig von der Dicke.

Ob die unsymmetrische Reflexion einer Polarisation im Sinne eines Zusammenhangs mit dem magnetischen Moment des Elektrons zuzuschreiben ist, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

7. Beeinflussung der Polarisation durch ein transversales Magnetfeld. Wie von L. Szilard[1]) und Verfasser gezeigt worden ist, läßt sich erwarten,

[1]) E. Rupp, Phys. ZS. **33**, 158, 1932.

daß eine Polarisation der Elektronen durch ein in der Einfallsebene liegendes transversales Magnetfeld passender Stärke zum Verschwinden gebracht werden kann. Die hierzu erforderliche Feldstärke beträgt im Falle der Kompensation der magnetischen Ablenkung des Elektronenstrahles durch ein zum Magnetfeld senkrecht stehendes elektrisches Feld

$$H_t = \frac{\pi v m_0 c}{2 e l (1 - \beta^2)}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet neben den Elektronenkonstanten H_t die Feldstärke in Gauß und l die Wegstrecke, während der das Feld auf den Strahl der Geschwindigkeit $v/c = \beta$ einwirkt.

Demnach ist bei einer Wegstrecke $l = 10$ cm für 250 kV-Elektronen ein magnetisches Feld von 440 Gauß erforderlich.

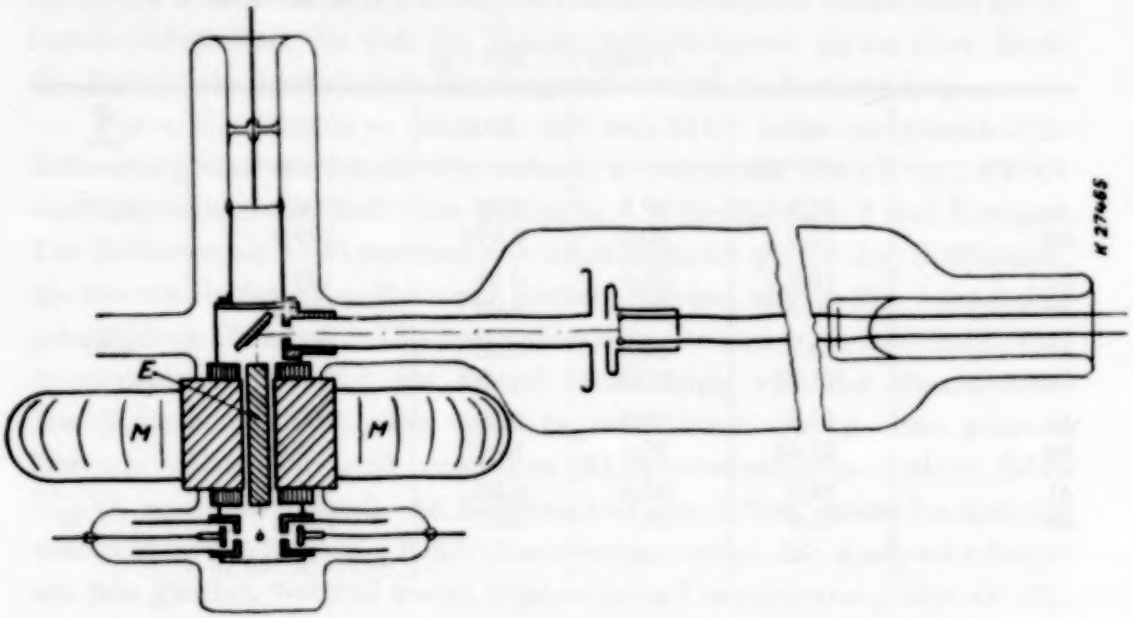


Fig. 4. Versuchsröhre mit magnetischem Feld $\mathfrak{H} \parallel E$ (halbschematisch).

Versuche. Die Versuchsröhre der Fig. 2 wurde in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise abgeändert. Die Blendenröhre B_2 wird herausgenommen und die Polschuhe des Elektromagneten M werden in die Röhre eingesetzt. Die Länge der Polschuhe beträgt 10 cm. An den Enden tragen sie je eine Blende von 0,5 mm. Der Abstand der Polschuhe beträgt 10 mm. Die seitliche Streuung der Kraftlinien ist durch eine in der Figur nicht eingezeichnete Eisenpanzerung sehr stark vermindert.

Zur Kompensation der magnetischen Strahlablenkung dienen die Elektroden E. Ihre Länge ist 10 cm, ihr Abstand 4 mm. Im übrigen ist die Anordnung dieselbe wie bei der Röhre der Fig. 2.

Das Magnetfeld zwischen den Polschuhen wird topographisch vermessen mittels einer Probespule und mittels einer Wismutspirale. Sein Mittelwert auf der Wegstrecke von 10 cm beträgt 440 ± 20 Gauß. Das noch durch die Eisenpanzerung hindurchgreifende Feld ist kleiner als 30 Gauß unmittelbar am Panzer.

Das kompensierende elektrische Feld wird an einem Potentiometerwiderstand abgegriffen, bis auf dem Leuchtschirm L der gestreute Strahl sein Maximum hat. Da die vereinigten elektrischen und magnetischen Felder den Strahl monochromatisieren in bezug auf seine Geschwindigkeit, beziehen sich die folgenden Versuche auf ein verhältnismäßig schmales Geschwindigkeitsband im Gegensatz zu den Versuchen der vorigen Abschnitte.

Die mit dieser Röhre bei 250 kV durchgeführten Meßgruppen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die Drahtdicke betrug 0,12 mm. Das

Tabelle 4.

Transversales Feld H ∥ E; 250 kV; 440 ± 20 Gauß.

	A_r	A_l	A_r/A_l	I_r/I_l
Al	20,4	20,0	1,04	100
Au	20,3	20,0	1,03	99,5
Al	21,6	20,0	1,08	100
Au	21,8	20,0	1,09	101,0
Al	21,6	20,0	1,08	100
Au	21,4	20,0	1,07	99,2
Al	21,2	20,0	1,06	100
Au	21,5	20,0	1,075	100,2
				+ 0,2 ± 0,8 %

Meßverfahren war wie oben erläutert. Die Fehler in den Einzelmessungen sind wesentlich höher als bei den anderen Messungen. Sie betragen 3 bis 4%.

Die Tabelle läßt ersehen: Die früher für 250 kV festgestellte unsymmetrische Reflexion ist jetzt durch ein transversales Magnetfeld von 440 ± 20 Gauß auf + 0,2 ± 0,8% vermindert worden. Die Fehlerangabe bei den Meßgruppen ergibt allerdings gegenüber den größeren Fehlern der einzelnen Messungen ein zu günstiges Bild.

Da das Verschwinden der unsymmetrischen Reflexion innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler mit der Vorausberechnung nach der Gleichung (1) zusammenfällt, muß die oben gefundene unsymmetrische Reflexion mit dem magnetischen Moment des Elektrons ursächlich zusammenhängen.

Man kann umgekehrt aus den hier beschriebenen Versuchen die Präzessionsperiode des Elektrons mit einer Genauigkeit von 15% berechnen.

Die Versuche zur Beeinflussung der unsymmetrischen Reflexion durch ein Magnetfeld haben demnach eindeutig zugunsten einer Polarisation der Elektronen entschieden[1]).

8. Versuche mit 45°-Streuung am Analysator. Es entsteht die Frage, ob die hier gefundene Polarisation bei der 90°-Streuung mit der früher vom Verfasser[2]) gefundenen Polarisation bei Durchstrahlung einer Folie, die als Analysator dient, zusammenhängt. In diesem Falle wäre ein kontinuierlicher Übergang der 90°-Streuung in die Streuung bei kleinen Braggschen Winkeln zu erwarten, wenn man den Streuwinkel am Analysator ändert.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde eine Versuchsröhre gebaut, bei der die Auffänger A_1 und A_2 nicht einen Winkel von 90°, sondern von 45° mit der Strahlrichtung der durch die Blendenröhre B_2 (Fig 2) austretenden Elektronen bilden. Sonst war die Versuchsanordnung dieselbe wie oben beschrieben.

Versuche wurden mit 250 kV-Elektronen an Analysatordrähten von 0,12 mm Dicke durchgeführt. Zwei Meßreihen ergaben, daß die Polarisation jetzt bis auf die Fehlergrenzen der Versuche von 2 bis 3% verschwunden war.

Demnach besteht kein Übergang zwischen beiden Arten der Elektronenpolarisation. Die 90°-Polarisation gehört einem anderen Grundvorgang zu als die an den Beugungsringen an Kristallen schweren Atomgewichts gefundene Polarisation.

9. Vergleich zwischen Theorie und Experiment. Die Polarisation bei der 90°-Streuung ist von Mott[3]) theoretisch auf der Grundlage der Diracschen Wellenmechanik behandelt worden. Danach soll die Polarisation

---

[1]) Bei allen Polarisationsversuchen mit Elektronen ist durch Versuche mit äußeren Magnetfeldern nachzuweisen, daß eine gefundene Erscheinung tatsächlich mit dem magnetischen Moment des Elektrons zusammenhängt. Dieser Nachweis steht für die Versuche des Verfassers bei streifender Reflexion (ZS. f. Phys. **61**, 158, 1930) sowie für die Dymondschen Versuche noch aus. Solange das nicht geschehen ist, lassen die Versuche bei streifender Reflexion auch folgende Deutung zu: Bei den benutzten kleinen Glanzwinkeln können Elektronen reflektiert werden (Phys. ZS. **30**, 935, 1929) in einem engbegrenzten Reflexionskegel. Bei zweimaliger Reflexion in der gleichen Richtung ist nun möglich, daß der Kegel sich verengt, so daß eine größere Strahlintensität in den Auffänger gelangt als bei gekreuzter Stellung der Reflektoren.

[2]) A. a. O. und Phys. ZS. **34**, 1932 (im Druck).

[3]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 429, 1932.

sehr schnell abnehmen mit abnehmendem Streuwinkel. Sie soll für Goldkerne folgende Werte haben:

bei	10,5	79	127	204 kV
	0,5	11,5	15,5	14 %

Experimentell gefunden wurde, wenn man zu den Ergebnissen dieser Untersuchung noch die Werte von Langstroth und Dymond hinzunimmt:

bei	10	70	130	250 kV
	0 ± 1	$1{,}70 \pm 0{,}33$	3—4	9—10 %

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß, während die Abhängigkeit vom Streuwinkel gemäß den obigen Messungen bei 45° Streuung qualitativ mit der Mottschen Theorie übereinstimmt, der gefundene Gang der Polarisation mit der Strahlgeschwindigkeit von der Theorie vollständig abweicht.

Daß die gefundenen Absolutwerte stets kleiner sind, als die Theorie verlangt, läßt sich aus der Mitwirkung von Elektronen mit Geschwindigkeitsverlusten an den Messungen verstehen. Auch sei nochmals darauf hingewiesen, daß die hier durchgeführten Messungen Relativmessungen darstellen.

So bleibt als wichtigste Abweichung zwischen Experiment und Theorie der verschiedene Gang mit der Strahlgeschwindigkeit. Es läßt sich nicht übersehen, inwieweit hieran die Abweichungen der ausgeführten Versuche von den idealisierten Annahmen der Theorie verantwortlich sind. Als Arbeitshypothese darf man wohl trotzdem die hier gefundene Polarisation als *Polarisation am Atomkern* betrachten.

Die Versuche des Verfassers bei kleinen Braggschen Winkeln müssen jedoch auf einen anderen Grundvorgang zurückgeführt werden.

Schließlich sei noch die Frage angeschnitten, ob die Orientierung der magnetischen Elektronenkreisel, die bei der Streuung an der Goldfolie eintritt, auf beliebig langer Wegstrecke im Hochvakuum erhalten bleibt oder ob eine Abklingung der Polarisation mit der Wegstrecke existiert. Da der Abstand zwischen Polarisator und Analysator bei der Röhre der Fig. 2 8 cm und bei der Röhre der Fig. 4 12 cm betrug, lassen die vorliegenden Versuche den Schluß zu, daß die Polarisation nach einer Flugzeit der Elektronen von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ Sekunden noch deutlich vorhanden ist.

Zusammenfassung. Es wird nach einer Polarisation der Elektronen bei zweimaliger Streuung um 90° gesucht. Als Polarisator dient eine dünne Goldfolie, als Analysator ein dünner Golddraht, der gegen einen Aluminiumdraht ausgetauscht werden kann.

Unter der Annahme, daß bei 20 kV keine Polarisation vorliegt, wird die Apparatur justiert. Bei höheren Strahlgeschwindigkeiten werden Relativmessungen der Reflexion an Gold gegenüber der an Aluminium durchgeführt.

Bei 130 kV wird eine unsymmetrische Reflexion von 3 bis 4% gefunden, die bei 250 kV auf 9 bis 10% ansteigt. Die Fehlerquellen der Versuche werden ausführlich diskutiert.

Durch Versuche mit einem magnetischen Querfeld wird die unsymmetrische Reflexion als mit dem magnetischen Moment des Elektrons ursächlich zusammenhängend nachgewiesen.

Streuversuche bei 45° anstatt bei 90° Streuung am Analysator lassen für 250 kV innerhalb von 2 bis 3% Fehler keine Polarisation erkennen. Der Grundvorgang der Polarisation bei der 90°-Streuung ist demnach ein anderer als bei den früheren Versuchen des Verfassers mit kleinen Braggschen Winkeln an der Analysatorfolie.

Die Versuche werden mit den Aussagen der Mottschen Theorie verglichen. Der Gang der Polarisation mit der Strahlgeschwindigkeit stimmt nicht mit dieser Theorie überein.

Der Zeemaneffekt von „erzwungenen" Dipollinien[1]).

Von **C. J. Bakker** und **E. Segrè**[2]) in Amsterdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1932.)

Die vorliegende Arbeit enthält eine Untersuchung der verbotenen Hg-Linie 3680 $6\,^3P_2 - 7\,^3P_2$ im Magnetfeld. Die Theorie der durch elektrische Felder erzwungenen Dipolstrahlung ist daran experimentell bestätigt.

1. Es sind mehrere Ursachen für das Auftreten „verbotener" Linien bekannt, d. h. Linien, die nicht den gewöhnlichen Auswahlregeln gehorchen. Solche Linien können von freien oder auch von gestörten Atomen emittiert werden. Im ersten Fall handelt es sich meistens um Quadrupolstrahlungen[3]), im zweiten Fall ist die Störung magnetischer[4]) oder elektrischer[5]) Natur. Für jede dieser Ursachen hat man bestimmte Polarisations- und Auswahlregeln. Diese Auswahlregeln sind aber im allgemeinen nicht hinreichend, um den Charakter der Linien zu bestimmen. Es könnte z. B. dieselbe Linie sowohl als Quadrupollinie wie als „erzwungene" — d. h. von einem gestörten Atom emittierte — auftreten[6]). Man kann freilich oft aus Betrachtungen über die Anregungsbedingungen usw. ersehen, was die wahrscheinlichsten Ursachen des Auftretens der Linie sind. Z. B. wenn in einem Bogen mit ziemlich großer Stromdichte verbotene Linien auftreten, ist es wohl anzunehmen, daß sie häufig durch elektrische Felder von vorbeifliegenden geladenen Teilchen hervorgerufen werden; eine solche Linie ist Hg 3680, und viele andere Beispiele sind in der Literatur zu finden[7]). Um aber das mit absoluter Sicherheit festzustellen, hat man bis jetzt nur eine Methode: Die Untersuchung des Zeemaneffektes. Dieser Effekt ist charakteristisch für jeden Typus der Strahlung und mit seiner Hilfe kann man die Ursache des Auftretens einer verbotenen Linie feststellen. Im

---

[1]) Vorläufige Mitteilung in Nature (London) **128**, 1076, 1931.

[2]) Fellow der Rockefeller Foundation.

[3]) Ein zusammenfassender Bericht ist von A. Rubinowicz und J. Blaton in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften" Bd. XI, 1932, gegeben.

[4]) F. Paschen u. E. Back, Zeemanheft Physica **1**, 261, 1921.

[5]) W. Pauli, Handb. d. Phys. Bd. XXIII, S. 96, 247.

[6]) G. P. Ittmann u. H. C. Brinkman, Die Naturwissenschaften **19**, 292, 1931.

[7]) A. Fowler, Report on series in line Spectra. London 1922.

allgemeinen genügt dazu nur die transversale Beobachtung, auch wenn die Terme der Linie unbekannt sind.

Zweck dieser Arbeit ist, den Zeemaneffekt einer verbotenen Linie, die von elektrisch gestörten Atomen herrührt, zu untersuchen.

Als Beispiel haben wir die vom Vakuumbogen emittierte verbotene Kombination $6\,^3P_2 - 7\,^3P_2$, $\lambda = 3680$ Å von Hg, aus später genannten Gründen, gewählt. Innerhalb der Genauigkeit unserer Experimente stimmt der Zeemaneffekt mit dem von elektrisch erzwungener Dipolstrahlung zu erwartenden, überein.

2. Wir wollen kurz die theoretischen Grundlagen erörtern, die zur Feststellung des Zeemantypus notwendig sind:

Betrachten wir zwei Niveaus a, b, die nicht miteinander kombinieren können und noch einige Niveaus s, die sowohl mit a als auch mit b kombinieren, d. h. daß die Matrixelemente $q_{ab} = 0$ sind, die q_{as} und q_{bs} von Null verschieden. Mit q bezeichnen wir die Koordinaten des Leuchtelektrons.

Ein elektrisches Feld verursacht eine Störung und man kann nach den üblichen Verfahren die Eigenfunktionen erster Näherung des gestörten Atoms berechnen. Man hat im Fall einer elektrischen Störung z. B.

Fig. 1.

$$\psi_b = \psi_b^0 + \sum_s{}' \frac{e\,(Fq)_{bs}}{E_b - E_s}\,\psi_s^0, \qquad (1)$$

wo F das elektrische Feld ist. Die Störung „mischt" die Eigenfunktionen von b mit denen von s und da s mit a kombiniert, hat man eine Übergangswahrscheinlichkeit von b (gestört) zu a. Da die Störung der Energiedifferenz $E_b - E_s$ umgekehrt proportional ist, braucht man praktisch nur die benachbarten Terme zu berücksichtigen. In vielen Fällen liegen die Verhältnisse wie in Fig. 1, d. h. $|E_b - E_s| \ll |E_a - E_s|$ und als störender Term spielt nur ein oder ein enges Multiplett eine Rolle.

Was die Energie betrifft, so bleibt sie, falls kein linearer Starkeffekt, d. h. keine Entartung zwischen Niveaus mit verschiedener Azimutalquantenzahl vorliegt, in erster Näherung konstant. In zweiter Näherung wird der Term von den störenden abgestoßen, wie man leicht nachrechnen kann.

Will man die „verbotene" Strahlung eines gestörten Atoms feststellen, so braucht man nur die Matrixelemente q_{ab} zu berechnen und zwar mit Hilfe der Eigenfunktionen erster Näherung (1). Falls die Terme so wie in Fig. 1 liegen, die dem Fall der ersten ^3P-, ^3D-Terme von Hg entspricht,

so daß man die Störung des Niveaus a vernachlässigen kann, findet man für die Intensität der Strahlung folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned}
J_1 &= \left|\sum_s \frac{(x-iy)_{as}}{\sqrt{2}}\,\frac{x_{sb}F_x + y_{sb}F_y + z_{sb}F_z}{E_b - E_s}\right|^2 \\
&= \frac{\overline{F^2}}{3}\Big\{\frac{1}{4}\left[\sum_s \frac{(x-iy)_{as}(x-iy)_{sb}}{E_b-E_s}\right]^2 \\
&\quad + \frac{1}{4}\left[\sum_s \frac{(x-iy)_{as}(x+iy)_{sb}}{E_b-E_s}\right]^2 + \frac{1}{2}\left[\sum_s \frac{(x-iy)_{as}z_{sb}}{E_b-E_s}\right]^2\Big\}, \\
J_{-1} &= \frac{\overline{F^2}}{3}\Big\{\frac{1}{4}\left[\sum_s \frac{(x+iy)_{as}(x-iy)_{sb}}{E_b-E_s}\right]^2 \\
&\quad + \frac{1}{4}\left[\sum_s \frac{(x+iy)_{as}(x+iy)_{sb}}{E_b-E_s}\right]^2 + \frac{1}{2}\left[\sum_s \frac{(x+iy)_{as}z_{sb}}{E_b-E_s}\right]^2\Big\}, \\
J_0 &= \frac{\overline{F^2}}{3}\Big\{\frac{1}{2}\left[\sum_s \frac{z_{as}(x-iy)_{sb}}{E_b-E_s}\right]^2 + \frac{1}{2}\left[\sum_s \frac{z_{as}(x+iy)_{sb}}{E_b-E_s}\right]^2 \\
&\quad + \left[\sum_s \frac{z_{as}z_{sb}}{E_b-E_s}\right]^2\Big\}.
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Dabei befindet sich das Magnetfeld in der z-Richtung und J_1, J_{-1}, J_0 sind der Intensität einer Rechtszirkular-, Linkszirkular- und Parallelkomponenten der Strahlung proportional. $\overline{F^2}$ ist der Mittelwert des Quadrats des elektrischen Feldes, das in der Entladung als vollkommen ungeordnet angenommen ist.

Da die Polarisationsverhältnisse bei verschiedenen Beobachtungsrichtungen wie bei der gewöhnlichen Dipolstrahlung liegen, so daß z. B. eine Zirkularkomponente bei transversaler Beobachtung als σ-Komponente auftritt, so wird durch die Ausdrücke (2) der Zeemantypus vollständig bestimmt für irgendeine Beobachtungsrichtung.

Da man in den Formeln (2) für $(x+iy)_{jk}$, $(x-iy)_{jk}$, z_{jk} die Auswahlregeln der magnetischen Quantenzahl M, $\Delta M = \pm 1, 0$ hat, ergeben sich die Auswahlregeln für J_1 und J_{-1} $\Delta M = \pm 2, \pm 1, 0$ und für J_0 $\Delta M = \pm 1, 0$. Folglich treten bei transversaler Beobachtung Komponenten mit $\Delta M = \pm 2, \pm 1, 0$ als σ-Komponenten und Komponenten mit $\Delta M = \pm 1, 0$ als π-Komponenten auf. Man sieht auch aus den Formeln (2), daß die Komponenten mit $\Delta M = \pm 1$ in π-Polarisation mit doppelter Intensität als in σ emittiert werden. Der obenerwähnte Starkeffekt zweiter Ordnung bewirkt auch in vielen verbotenen Linien, die vom Bogen emittiert werden, eine charakteristische Abschattierung[1]).

[1]) Beispiele findet man bei A. Fowler, l. c.

Weitere allgemeine Schlüsse über solche Zeemaneffekte, die wesentlich von der Lage der Terme im untersuchten Spektrum abhängen, kann man nicht ziehen. Für jeden Einzelfall muß man besondere Rechnungen anstellen.

8. Im Hg liegen die $6\,^3P_2$-, $7\,^3P_2$- und $6\,^3D_{123}$-Terme wie in folgender Tabelle:

$6\,^3P_2$	40 138,3 cm^{-1}	$6\,^3D_3$	12 749,9 cm^{-1}
$7\,^3P_2$	12 973,5	$6\,^3D_2$	12785,0
		$6\,^3D_1$	12 845,1

Man sieht, daß günstige Bedingungen für das Auftreten einer verbotenen Linie $6\,^3P_2 - 7\,^3P_2$ vorliegen, weil die $6\,^3P - 6\,^3D$-Linien sehr stark sind und die $6\,^3D_{123}$-Niveaus nur wenig höher als das $7\,^3P_2$-Niveau liegen. Die Linie muß nach Rot abschattiert sein.

Der transversale Zeemantypus dieser Linie nach den oben angegebenen Auswahlregeln ist $\frac{(0)\,(3)\,0,3,6}{2}$; Dr. E. Majorana war so freundlich, für uns genaue vollständige Rechnungen über die Intensitäten der Komponenten durchzuführen, deren Ergebnis in Fig. 2 graphisch wiedergegeben ist.

Wir haben die Linie Hg 3680, die als $6\,^3P_2 - 7\,^3P_2$ klassifiziert ist, in einem Magnetfeld von 23000 Gauß untersucht. Als Lichtquelle diente ein Vakuumbogen. Die Photometrierkurven der Fig. 3 zeigen die Linie a) ohne Feld — wobei die charakteristische Abschattierung zu erkennen ist — und ferner die Linie im Feld; b) ohne Nicol; c) π-Komponenten; d) σ-Komponenten. Unter den Photometrierkurven befinden sich die Typen nach den Majoranaschen Rechnungen so ausreduziert, daß die mittlere Komponente in der Figur und in der Photometrie dieselbe Intensität hat. Es ist zu erkennen, daß der Zeemantypus dem theoretischen entspricht. Die schlechte Auflösung rührt von der Unschärfe der Linien her; auf derselben Platte sind z. B. Komponenten der Linie $6\,^3P_2 - 6\,^3D_1$ $\lambda = 3663$, die $^1/_2\,\sigma$ voneinander entfernt sind, vollkommen getrennt, während hier $^3/_2\,\sigma$ kaum zur Auflösung genügt. Der Grund der Verbreiterung der Linie liegt im oben besprochenen quadratischen Starkeffekt und in der kurzen Zeit, in der die Lichtemission stattfinden kann, weil vorbeifliegende geladene Teilchen nur sehr kurze Zeit in der Nähe des Atoms bleiben. Wäre die 3680 eine Quadrupollinie, so würde ihr Zeemaneffekt vom Typus $\frac{(3)\,6}{2}$ sein, der vollkommen von dem oben angegebenen verschieden ist.

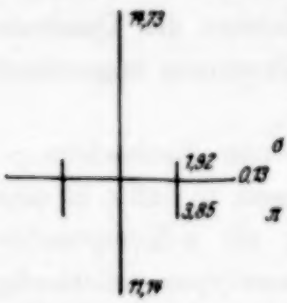


Fig. 2.

4. *Experimentelles.* Wir haben schon gesagt, daß die elektrischen Felder von Ionen und Elektronen in der Entladung für die Anregung von

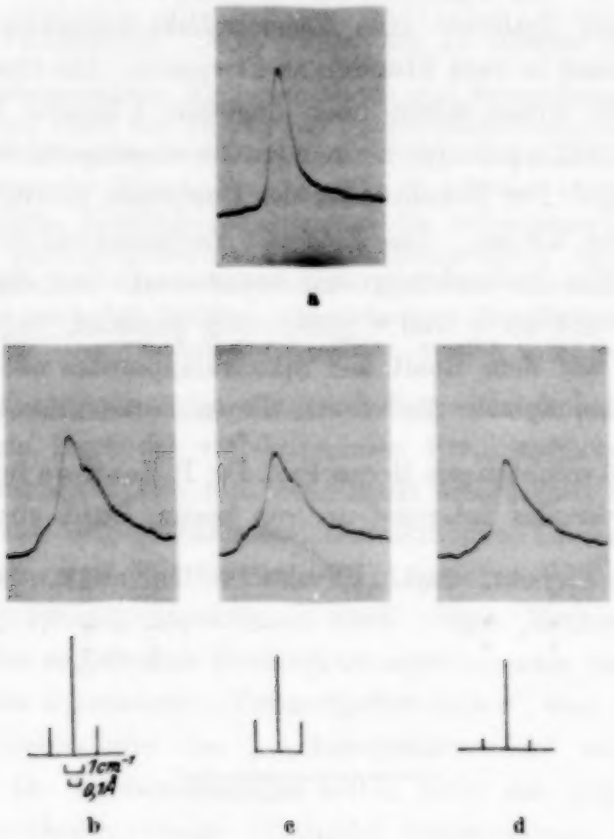


Fig. 3.

Hg 3680 notwendig sind und ihre Stärke für die Intensität der Linie maßgebend ist. Andererseits sind elektrische Felder mit einer Verbreiterung der Linie verknüpft, so daß Stärke und Verbreiterung parallel verlaufen.

Unter diesen Umständen muß man zu einem Kompromiß zwischen Intensität und Schärfe der Linie kommen, da beide für Zeemaneffektaufnahmen notwendig sind. Die Lichtquelle bestand aus einem U-förmigen, mit Hg gefüllten Quarzröhrchen. Alle die Einzelheiten des sehr einfachen Apparates sind aus Fig. 4 zu entnehmen. Wesentlich ist, daß die Entladung parallel zum Feld erfolgt. Der innere Durchmesser des U-förmigen

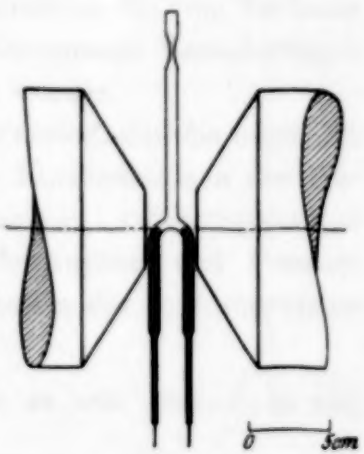


Fig. 4.

Teiles betrug 6 mm, die Spannung 400 Volt mit Ballastwiderstand, Stromstärke 3,5 Amp.

Mit dieser Lichtquelle war mit der stigmatischen Gitteraufstellung des Amsterdamer Instituts eine Zeemaneffekt-Aufnahme von Hg 3680 in zweiter Ordnung in zwei Stunden zu gewinnen. Die starken Linien der Gruppe um 3650 treten schon nach ungefähr 1 Minute Belichtung auf.

Das Magnetfeld wurde durch einen großen wassergekühlten Weissschen Magneten erzeugt. Der Durchmesser der Polspitzen betrug 5 cm, die Entfernung derselben 2,8 cm. Das Feld mit Zeemaneffekt gemessen, betrug 23000 Gauß. Die Beobachtung war transversal, und die unpolarisierte Aufnahme war mit der σ und π gleichzeitig gemacht, dadurch, daß man die Lichtquelle auf dem Spalt des Spektralapparates abbildete und mit Hilfe einer Kalkspatplatte die verschiedenen Polarisationen trennte.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. P. Zeeman für vielfache Ratschläge und dauerndes Interesse unseren besten Dank aussprechen.

Amsterdam, Physikal. Inst. „Physica" d. Universität, September 1932.

Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer.

Von **H. Seemann** in Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Oktober 1932.)

Für die Lochkameramethode, Fenstermethode und Schneidenmethode des Verfassers, nach denen nicht nur die eigenen Spektrometerkonstruktionen, sondern auch der „Hochvakuumspektrograph", das „Tubusspektrometer", „Balkenspektrometer" usw. der Siegbahnschen Schule arbeitet, sind besondere Nullpunktsberechnungen, Neigungsberechnungen der reflektierenden Kristallfläche gegenüber der photographischen Platte, Interpolation einer unbekannten Spektrallinie gegenüber einer oder zwei Bezugslinien erforderlich, die für Präzisionsmessungen auch bei kleinen Abweichungen der Kristallebene von der Plattennormalen durchgeführt werden müssen.

Die Korrektionsrechnungen, die durch die geometrischen Abweichungen der gegenseitigen Lage der reflektierenden Strukturfläche des Kristalls zur photographischen Platte und zum Spalt erforderlich sind, gelten für alle vom Verfasser angegebenen Spektralmethoden, Lochkameramethode, Schneidenmethode und Fenstermethode in gleicher Weise, auch für die neuen Spektrographenkonstruktionen nach obigen Methoden von Siegbahn[1]), z. B. das sogenannte Hochvakuumspektrometer nach Siegbahn-Thoraeus. Das sogenannte „Tubus-Spektrometer" von Siegbahn und Larsson ist ebenso wie das „Balkenspektrometer" ein Lochkameraspektrograph. Die Umbenennungen sollen nicht das vom Verfasser angegebene Konstruktionsprinzip (Methode) kennzeichnen, nach dem die Siegbahnschen Konstruktionen arbeiten, sondern die Formgebung der eigentlichen Kamera (Tubus) und die Aufstellungsart (eiserner Balken). Die Einzelaufführung der weiteren Beispiele hierfür aus der Siegbahnschen Literatur würde zu weit führen. Jedenfalls sind bei keiner Beschreibung einer Konstruktion nach den obigen drei Grundprinzipien die vom Verfasser als Autor angegebenen und sonst allgemein angenommene Bezeichnungen von Siegbahn und seinen Schülern[1]) benutzt worden.

Diese Feststellung dient lediglich als Hinweis darauf, daß die folgenden Korrekturrechnungen nicht nur für die eigenen Konstruktionen des Verfassers gelten, sondern ebenso für die Siegbahnschen Ausführungsformen der Lochkameraspektrographen, Schneidenspektrographen und Fensterspektrographen, desgleichen auch für die Modifikation des Spektrographen von Da Andrade-Rutherford nach Cork[2]).

---

[1]) Ausnahme: A. Leide in Lund. ZS. f. Phys. **39**, 686, 1926; C. R. **180**, 1203, 1925.

[2]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1931.

Bei allen ist die wichtigste Apparatekonstante die „optische Länge", der Weg Spalt—Platte, den der „Nullstrahl" vom Spalt bis auf die Platte zurücklegt. Sie entscheidet über die Größe des Spektrums und auch im Verein mit der relativen Spaltweite über die Helligkeit der Spektren. Das gilt auch für den Bragg-Spektrographen, dessen äquivalente optische Länge der Weg Spalt—Drehachse—Platte ist, also der Durchmesser des Fokussierungskreises.

Spektrographen von gleicher „optischer Länge" ergeben bei gleichen Kristallen und gleichem Abstand ein und derselben Strahlenquelle vom Spalt bei kleinen Reflexionswinkeln gleich große und gleich helle Spektren[1]). Erst bei größeren Reflexionswinkeln und bei mehr oder weniger schiefer Lage der photographischen Platte entstehen geringfügige Unterschiede, die bei allen Spektrographen mit ebenen Kristallen von gleicher Größenordnung sind.

Es erscheint nicht überflüssig, diese bekannten Verhältnisse in Erinnerung zu bringen, da hierüber mißverständliche Angaben in der Literatur[1]) verbreitet sind. Der Braggspektrograph ist insofern lichtschwächer als die anderen Spektrographen, als er bei kleinen Reflexionswinkeln das vom Spalt ausgehende Strahlenbündel unvollständig zur Reflexion gelangen läßt[2]). Keinesfalls bewirkt die sogenannte Fokussierung der Braggmethode eine Konzentrierung der Intensität nach Art eines Zylinderspiegels, da sie sukzessive wirkt.

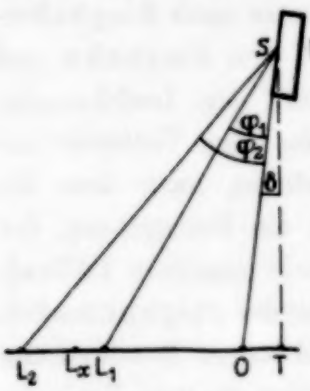


Fig. 1.

Die Korrektionsrechnungen für die Spektralmethoden des Verfassers sind besonders einfach und die meßtechnischen Daten sind genau und sicher zu gewinnen, da die Kameras ein starres Ganzes bilden. Die Fig. 1 ist auf alle drei Methoden anwendbar, da es für die Rechnung ohne Belang ist, ob der Kristall *K* gegenüber der Schneide *S* gesessen hat, wie es die Figur für die Schneidenmethode darstellt, oder ob *S* ein Spalt ist und der Kristall parallel sich selbst verschoben an geeigneter Stelle oberhalb *S*, also zwischen Strahlenquelle und Spalt, aufgestellt war, wie es bei der Lochkamera- und Fenstermethode der Fall ist.

---

[1]) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 1929, S. 83—84; H. H. Johann, ZS. f. Phys. **69**, 188—189, 1931; Kohlrausch-Krüger, Kleiner Leitfaden der prakt. Physik. Berlin und Leipzig, B. G. Teubner, 1932.

[2]) H. Seemann, Über die Ökonomie der röntgenspektroskopischen Methoden. Phys. ZS. **20**, 51—58, 1919.

Die Figur zeigt den allgemeinen Fall, daß die Kristallstrukturfläche schief gegen die photographische Platte TL sitzt, so daß die Strukturfläche gegen das Lot ST einen Winkel δ bildet. SO ist die oben mit Nullstrahl bezeichnete Richtung. L_1 und L_2 mögen zwei bekannte Spektrallinien λ_1 und λ_2 darstellen, die in dem genau gemessenen Abstand a auf der Platte liegen.

Die zugehörigen Reflexionswinkel sind φ_1 bzw. φ_2. Die aufgenommene unbekannte Spektrallinie L_x habe den Abstand b von L_1. Während man bei kleinen Winkeln φ und kleinen Abständen a und b die Wellenlänge L_x für gewöhnliche spektroskopische Zwecke mit großer Genauigkeit einfach linear interpolieren kann, da die gemessene Tangentenlänge dem Sinus hinreichend genau proportional ist, müssen für Präzisionsmessungen auch bei kleinen Winkeln Korrekturen angebracht werden. Solange die Winkelabweichung δ klein ist, etwa unterhalb 1^0, ist bei kleinen Reflexionswinkeln bis etwa 15^0 eine Korrektur mit Hilfe einer fünfstelligen Tabelle der natürlichen trigonometrischen Zahlen mit großer Genauigkeit möglich.

Man berechnet $\operatorname{tg}\varphi_1$ und $\operatorname{tg}\varphi_2$ nach den Formeln

$$\operatorname{tg}\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{2d}{n\lambda_1}\right)^2 - 1}}, \qquad \operatorname{tg}\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{2d}{m\lambda_2}\right)^2 - 1}}. \tag{1}$$

Darauf sucht man in der Tabelle die nächst benachbarten Tangenswerte $\operatorname{tg}\varphi'$ und $\operatorname{tg}\varphi''$ auf, zieht die zugehörigen beiden $\sin\varphi'$ und $\sin\varphi''$ von ersteren ab und interpoliert zwischen diesen beiden Werten $(\operatorname{tg}\varphi' - \sin\varphi')$ bzw. $(\operatorname{tg}\varphi'' - \sin\varphi'')$ linear in einem Verhältnis $a' : b'$, das ganzzahlig in der Anzahl der zwischenliegenden Tangenswerte aufgeht und dem Verhältnis $a : b$ möglichst nahe kommt. Von dem Tangenswert $\operatorname{tg}\varphi'''$, auf den der Teilpunkt fällt, wird der zugehörige Sinuswert $\sin\varphi'''$ abgezogen. Diese Differenz $(\operatorname{tg}\varphi''' - \sin\varphi''')$ ist kleiner als die durch numerische Interpolation zwischen den Differenzen $(\operatorname{tg}\varphi' - \sin\varphi')$ und $(\operatorname{tg}\varphi'' - \sin\varphi'')$ in Verhältnis $a' : b'$ gefundenen.

Der Wert

$$C = 1 + \frac{\frac{b'}{a'}\left[(\operatorname{tg}\varphi'' - \sin\varphi'') + (\operatorname{tg}\varphi' - \sin\varphi')\right] - (\operatorname{tg}\varphi''' - \sin\varphi''')}{\operatorname{tg}\varphi'''} \tag{2}$$

ist der Korrekturfaktor, mit dem die linear interpolierte Wellenlänge

$$\lambda_x' = \frac{b}{a}(\lambda_2 - \lambda_1) \tag{3}$$

multipliziert werden muß, um λ_x zu erhalten.

Für häufigen Gebrauch ist graphische Darstellung der Kurve tg φ als Funktion von (tg φ − sin φ) zweckmäßiger und genauer, etwa in der Größe 100 : 60 cm, wenn tg φ als Abszisse aufgetragen wird. Die Größe über dem Bruchstrich in Formel (2) erscheint dann als Ordinatenabstand der Sehne von der Kurve im Teilpunkt b'/a' des Kurvensegmentes.

Die Genauigkeit, die mit dieser vereinfachten tabellarischen Korrektur erreicht werden kann, beträgt bei Tabellen mit 15′-Abständen etwa 0,1‰ bis $\varphi = 15^0$.

Die genaue Ausrechnung von λ_x aus λ_1 und λ_2, a und b und der Gitterkonstanten d, wenn δ sehr klein ist, ergibt sich aus der einfachen Gleichung

$$k \cdot \lambda_x = \frac{2d}{\sqrt{\frac{1}{\left[\frac{b}{a}\operatorname{tg}\varphi_2 + \left(1-\frac{b}{a}\right)\operatorname{tg}\varphi_1\right]^2} + 1}}, \tag{4}$$

worin k die Ordnungszahl bedeutet. Wenn δ so groß ist, daß es a merklich beeinflußt, muß es entweder gemessen oder aus λ_1, λ_2, a und der genau gemessenen Höhe $ST = h$ berechnet werden:

$$\operatorname{tg}\delta = -\frac{1}{2}\frac{a(\operatorname{tg}\varphi_1 + \operatorname{tg}\varphi_2)}{h(\operatorname{tg}\varphi_2 - \operatorname{tg}\varphi_1) - a\cdot\operatorname{tg}\varphi_1\cdot\operatorname{tg}\varphi_2}$$

$$\pm\sqrt{\left(\frac{1}{2}\frac{a(\operatorname{tg}\varphi_1 + \operatorname{tg}\varphi_2)}{h(\operatorname{tg}\varphi_2 - \operatorname{tg}\varphi_1) - a\cdot\operatorname{tg}\varphi_1\cdot\operatorname{tg}\varphi_2}\right)^2 - \frac{h(\operatorname{tg}\varphi_2 - \operatorname{tg}\varphi_1) - a}{h(\operatorname{tg}\varphi_2 - \operatorname{tg}\varphi_1) - a\cdot\operatorname{tg}\varphi_1\cdot\operatorname{tg}\varphi_2}}. \tag{5}$$

Die Messung von δ ist bei dem kürzlich auch an dieser Stelle[1]) beschriebenen Spektrographen des Verfassers leicht ausführbar. Man erkennt dort in der trapezförmigen Hauptkamera außer den drei parallelen Plattenanschlagstegen einen schräg dazu sitzenden Plattenhalter, dessen Neigung dadurch genau bestimmt wird, daß man Spiegelglasplatten, die die oberen Kanten der Plattenhalter überragen, an die Stelle der photographischen Platten bringt und deren Neigung gegeneinander in bekannter Weise optisch mißt. Auch die Neigung sämtlicher Plattenhalterstege gegen die Anschlagfläche des Kristalls oder gegen die Kristallfläche selbst kann auf diese Weise so genau gemessen werden, als es die Kreisteilung des zu benutzenden Spektrometers oder Reflektometers erlaubt. Es sind alle Vorrichtungen vorhanden, die das Anvisieren der reflektierenden Kristall-

[1]) H. Seemann, ZS. f. Phys. **73**, 87—106, 1931.

fläche ermöglichen, während sie gebrauchsfertig im Spektrographen sitzt. Die parallelen Plattenstege sind auf 20″ genau senkrecht der Kristallanschlagfläche bzw. Brückenanschlagfläche geschliffen. Bei dieser geringen Größe von δ genügt die Formel (4) auch für größere Reflexionswinkel φ.

Wenn δ nicht vernachlässigt werden darf, tritt folgende Formel an die Stelle von (4):

$$k \cdot \lambda_x = \frac{2d}{\sqrt{\left(\frac{M \cdot \operatorname{tg}\delta + 1}{M - \operatorname{tg}\delta}\right)^2 + 1}}. \tag{6}$$

Hierin ist

$$M = \left(1 - \frac{b}{a}\right) \cdot \frac{\operatorname{tg}\varphi_1 + \operatorname{tg}\delta}{1 - \operatorname{tg}\varphi_1 \cdot \operatorname{tg}\delta} + \frac{b}{a} \cdot \frac{\operatorname{tg}\varphi_2 + \operatorname{tg}\delta}{1 - \operatorname{tg}\varphi_2 \cdot \operatorname{tg}\delta}, \tag{7}$$

wo $\operatorname{tg}\delta$, $\operatorname{tg}\varphi_2$ und $\operatorname{tg}\varphi_1$ die oben angegebenen Werte haben [Formeln (4) und (8)].

Sehr viel einfacher wird die Berechnung von $k\lambda_x$, wenn außer der Kamerakonstanten h und den Linien L_1 und L_2 auch der Lotfußpunkt auf dem Spektrogramm bekannt ist. Er läßt sich gleichfalls leicht experimentell durch optische Spiegelung ermitteln. Die Lage des Nullpunktes ergibt sich dann aus der Gleichung

$$f = \frac{e - c}{\frac{m\lambda_2}{n\lambda_1}\sqrt{\frac{e^2 + h^2}{c^2 + h^2} - 1}}, \tag{8}$$

$f = OL_1$, $e = TL_2$, $c = TL_1$, $h = ST$. Dann ist

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{e - f}{h}. \tag{9}$$

Wenn die Linien L_1 und L_2 gleiche Wellenlängen in verschiedenen Ordnungen darstellen, tritt keine wesentliche Vereinfachung ein. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß eine Interpolation zwischen zwei eng benachbarten Spektrallinien, die um weniger als einen Bogengrad voneinander entfernt liegen, auch für Präzisionsmessungen einfach linear ohne Korrektionsrechnungen durchgeführt werden kann. Als Kriterium für die Notwendigkeit einer Korrekturrechnung ist die obige Prüfung mit der Logarithmentafel am besten geeignet.

Die Bestimmung einer in zwei Ordnungen erscheinenden Spektrallinie ist nur möglich, wenn außer der Gitterkonstanten auch der Abstand Spalt —Platte mit derselben Genauigkeit bekannt ist, wie der Abstand der beiden

Ordnungen der Linie. Es möge das Rechnungsverfahren angegeben werden für den Fall, daß δ vernachlässigt werden kann. Diese Bedingung ist mit dem beschriebenen Spektrographen leicht erfüllbar. Die Rechnung wird am übersichtlichsten, wenn man die Strecke $TL_1 = f$ berechnet. Die Lösung ergibt sich aus der Gleichung

$$f = \frac{\frac{n}{m} h}{\sqrt{\frac{h^2}{(a+f)^2} + 1 - \frac{n^2}{m^2}}}. \tag{10}$$

Hierin bedeuten m und n die Ordnungen der beiden Linien gleicher Wellenlänge, h den Abstand Spalt—Platte, a den Abstand der beiden Linien und f den Abstand der Linie von niedrigerer Ordnung bis zum Nullpunkt 0, der mit dem Lotfußpunkt nahe zusammenfalle. Die Auflösung der Gleichung (10) nach f ergibt eine Gleichung vierten Grades. Das gleiche gilt, wenn man für f den Tangens oder den Sinus des Winkels φ oder die Wellenlänge einführt. Wegen der außerordentlichen Umständlichkeit der Lösung durch Umwandlung in eine reduziert biquadratische Gleichung unter Benutzung der kubischen Resolvente verwendet man am besten das Verfahren der Iteration, für das die obige Gleichung (10) gut geeignet ist. Man behandelt das f unter der Wurzel als Variable und gibt ihm einen Wert f', der etwas größer ist als der mutmaßliche Wert von f, so daß f kleiner wird als f'. Der Grenzwert, den f nur bei sehr kleinen Winkeln erreicht, ist bei Linien in erster und zweiter Ordnung der Wert von a. Oder allgemein, bei Linien von m-ter und n-ter Ordnung:

$$f' = \frac{a}{\frac{m}{n} - 1}. \tag{11}$$

Für den am meisten vorkommenden Fall der ersten und zweiten Ordnung ist demnach $f' = a$ in die Wurzel einzusetzen. Der nach (10) berechnete Wert f' wird kleiner als f ausfallen, da die durch die Formel

$$\lambda = \frac{2d}{\sqrt{\frac{h^2}{f^2} + 1}} \tag{12}$$

gegebene Wellenlängenskale nach dem Nullpunkt zu kleinere Skalenteile besitzt.

Man wiederholt diese Ausrechnung, indem man in (10) nunmehr den gefundenen Wert $f'' < f'$ in den Wurzelausdruck einsetzt und den gefundenen Wert $f''' < f''$ wiederum einsetzt, bis nach etwa fünf bis sieben Wiederholungen ein Wert f_n errechnet ist, der sich von f_{n-1} um weniger unterscheidet, als der gewünschten Genauigkeit entspricht, also etwa um weniger als 10^{-5}. Die genaueste Lösung erhält man, wenn man nach dreimaliger Ausführung der Rechnung den Wert $f''' - f''$ in die Summenformel einer geometrischen Reihe mit geraden Exponenten einsetzt:

$$S = (f''' - f'') \frac{1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{2n}}{1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{2}} = \frac{4}{3}(f''' - f'') \tag{13}$$

und den Betrag von S von dem beim erstmaligen Einsetzen von f' errechneten Wert f'' abzieht, so daß

$$f = f'' - S.$$

Über die Ausbreitung der Schallwellen in anisotropen dünnen Platten.

Von **Georg v. Békésy** in Budapest.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1932.)

Um die Wellenausbreitung in anisotropen Platten experimentell verfolgen zu können, werden elliptische Wasserwellen hergestellt. Mit ihnen läßt sich zeigen, daß die Ausbreitung in einer anisotropen Platte auf die in einer isotropen Platte zurückgeführt werden kann.

Die Wellenausbreitung in Stoffen, bei denen die Schallgeschwindigkeit nach den verschiedenen Richtungen verschieden ist, hat in der Akustik ein praktisches Interesse, da zu dem Bau von Musikinstrumenten oft anisotrope Platten verwendet werden. Besonders beim Geigenbau und dem Klavierboden spielt die Anisotropie der Holzplatten eine Rolle, da bei den verwendeten Holzarten die Schallgeschwindigkeit in der Richtung der Fasern oft dreimal so groß ist wie quer zu den Fasern. Auch die Basilarmembran im Ohre hat starke Querfaserung, die bei der Konstruktion von Ohrenmodellen nicht gut nachgebildet werden kann. Ferner stellt die Ziegelwand, deren Schwingungen wegen der Schallisolation zweier Räume von Wichtigkeit ist, ebenfalls eine anisotrope Platte dar. Es ist daher wichtig, angeben zu können, inwiefern die Wellenausbreitung in den anisotropen Platten von der in isotropen Platten abweicht.

Die Wellenausbreitung in isotropen Stoffen wird durch das Fermatsche Prinzip vom Grenzwert der Laufzeit beherrscht, dessen Gültigkeit auch für anisotrope Stoffe erwiesen wurde[1]).

Nach diesem Prinzip beschreibt jeder Strahl zwischen zwei gegebenen Punkten einen solchen Weg, daß die Variation der Summe der Laufzeiten, die der Strahl braucht, um vom einen Punkt nach möglicherweise mehrfachen Reflexionen zu einem anderen Punkt zu gelangen, Null wird. Der Unterschied zwischen einer isotropen und einer anisotropen Platte besteht nun darin, daß bei der isotropen Platte gleichen Laufzeiten immer auch gleiche zurückgelegte Wege entsprechen, da die Ausbreitungsgeschwindigkeit nach allen Richtungen die gleiche ist. Bei der anisotropen Platte dagegen nehmen die Wellen bei einer punktförmigen Erregung keine kreisförmige,

---

[1]) Hans Pitsch, Wiener Ber. **89** [2], 459, 1884.

sondern eine elliptische Form an, so daß gleichen Laufzeiten nach den verschiedenen Richtungen verschiedene Wege entsprechen.

Hat nun eine anisotrope Platte an ihrem Rande reflektierende Begrenzungen, so ändern sich die Laufzeiten nicht, wenn wir in Richtung der minimalen Ausbreitungsgeschwindigkeit die reflektierenden Begrenzungen sich im Verhältnis der maximalen zur minimalen Ausbreitungsgeschwindigkeit verbreitern lassen und den anisotropen Stoff durch einen isotropen ersetzten, dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit gleich der maximalen des anisotropen Stoffes ist. Da wegen der Konstanz der Laufzeiten sich dabei die Wellenausbreitung nicht ändert, so folgt daraus der bereits von A. Seiffert[1]) aus dem Huygensschen Prinzip abgeleitete Satz, daß jede anisotrope Platte sich hinsichtlich der Wellenausbreitung ersetzt denken läßt durch eine isotrope, deren korrespondierende Punkte durch Verbreiterung der ersten Platte erhalten werden.

Dieser Satz bedarf nach den Ausführungen von Seiffert[1]) noch einer experimentellen Bestätigung, insbesondere für den praktisch wichtigen Fall, daß die Wellenlänge nicht mehr klein gegenüber den Unebenheiten der Begrenzung ist.

Da die Wellenausbreitung in Holzplatten wegen der großen Schallgeschwindigkeit schwer verfolgt werden kann, so beobachtet man am besten die Wasseroberfläche eines großen flachen Troges und sucht dieser Wasserplatte anisotrope Eigenschaften beizulegen. Ist die Wassertiefe überall gleich und klein gegenüber der Wellenlänge, so ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c der Wellen unabhängig von der Wellenlänge und gegeben durch

$$c = \sqrt{gh},$$

wobei g die Erdbeschleunigung und h die Wassertiefe darstellt. Diese isotrope Wasserplatte läßt sich nun leicht in eine anisotrope verwandeln, indem man etwa aus Fensterglas 1 cm breite Streifen abschneidet und diese, wie es Fig. 1 im Querschnitt darstellt, am Boden des Troges in gleichen Abständen auf die Kante stellt. Dadurch wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Richtung der Streifen nur wenig geändert, während in der Richtung senkrecht dazu sich die Wellen ungestört nur in dem oberen, möglichst klein zu wählenden, Teil der Flüssigkeit ausbilden können, so daß gleichsam die

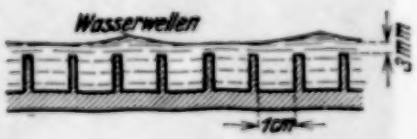


Fig. 1. Rippenförmige Ausbildung des Wassertroges zur Untersuchung der anisotropen Wellenausbreitung.

[1]) Alfred Seiffert, ZS. f. Phys. **76**, 407, 1932.

Höhe h der Wassertiefe vermindert erscheint, womit eine entsprechende Verkleinerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit verbunden ist. Wie die Fig. 2 zeigt, lassen sich auf diese Weise bei punktförmiger Störung leicht elliptische Wasserwellen herstellen, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der einen Richtung um 40% größer ist als senkrecht dazu. Die Amplitude der Wellen ist jedoch möglichst klein zu halten, da sich sonst dies Verhältnis bei der Ausbreitung mit abnehmender Amplitude ändert.

Fig. 2.
Elliptische Wasserwellen.

Mit Hilfe dieser elliptischen Wasserwellen läßt sich die Reflexion und Beugung der Wellen, besonders bei stroboskopischer Beleuchtung, gut verfolgen und die Analogie der Wellenausbreitung mit der in isotropen Platten zeigen.

Um besonders den obigen Satz von der Überführung der anisotropen Wellenausbreitung in eine isotrope zu bestätigen, wurden aus dem Troge die Rippen entfernt und ein dreieckiger Rahmen, der über die Wasseroberfläche ragte, mittels eines Exzenters seitlich hin und her bewegt. Bei mehreren ganz bestimmten Frequenzen treten dann innerhalb des Rahmens

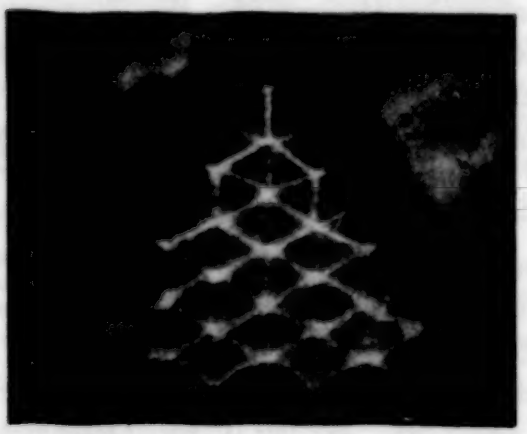


Fig. 3. Stehende Wellen einer dreieckigen isotropen Wasserplatte.

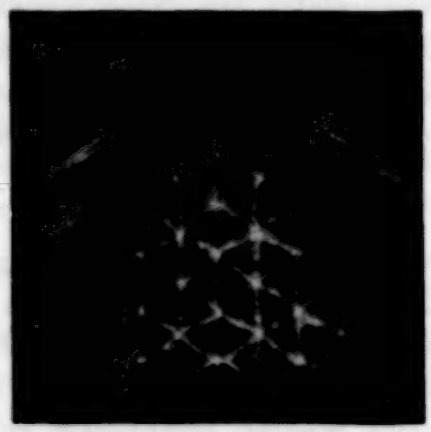


Fig. 4. Stehende Wasserwellen in einer der Fig. 3 zugeordneten anisotropen Platte, die seitliche Zusammenschrumpfung der Schwingungsformen zeigend.

stehende Wellen auf, die meist schon durch ganz geringfügige Veränderung der Rahmenform zerstört werden. Ein Schattenbild derartiger stehender Wasserwellen ist in der Fig. 3 dargestellt.

Verbindet man nun mit diesem schwingenden Rahmen einen zweiten gleichartigen, der jedoch an seinem unteren Teile mit den oben dargestellten Rippen versehen ist, deren Richtung mit der Schwingungsrichtung des Rahmens zusammenfällt, so stellt dieser zweite Rahmen eine anisotrope Platte dar. Es ist nicht möglich, in beiden Rahmen gleichzeitig eine ähnliche Schwingungsform zu erhalten. Läßt man jedoch den zweiten Rahmen senkrecht zu der Rippenrichtung zusammenschrumpfen und verkleinert ihn außerdem noch etwas, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit auch in Richtung der Rippen etwas abnimmt, so erhält man bei den richtigen Werten für das ganze tiefe Frequenzgebiet in den beiden Rahmen gleichzeitig ganz ähnliche Schwingungsformen. Bei hohen Frequenzen, wo bereits Kapillarwellen auftreten, ändern sich die Verhältnisse.

Die Fig. 4 zeigt bei mittleren Frequenzen einen derartigen Rahmen, der zusammen mit dem der Fig. 3 bewegt wurde. Die beiden Schwingungsbilder sind einander vollkommen gleich, nur sind in der Fig. 4 die Sechsecke zusammengedrückt.

Über Elektronenionisierung bei geringen und hohen Drucken.

Von **Karl Masch** in Aachen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1932.)

Mit einer einfachen Meßmethode wird der Ionisierungskoeffizient α für Stickstoff, Sauerstoff und Luft bei verschiedenen Drucken und Feldstärken ermittelt. Die Versuchsergebnisse stimmen weitgehend überein mit der theoretischen Beziehung. Die Gültigkeit des Ähnlichkeitsgesetzes wird nachgewiesen.

Bei allen Gasentladungsproblemen spielt die Größe der Elektronenionisierung eine fundamentale Rolle. Zahlenmäßige Angaben darüber haben zuerst die Versuche von Townsend und seinen Schülern gebracht[1]). Für die Elektronenionisierung bei hohen Drucken erhebt sich die Frage, inwieweit die Townsendschen Ergebnisse nach dem bekannten Ähnlichkeitsgesetz umgerechnet werden dürfen. Diese Frage hat zuerst Paavola[2]) zu beantworten gesucht, indem er bei Atmosphärendruck direkt gemessen hat. Er fand, daß man bei Luft bis zum Atmosphärendruck in der Tat das Ähnlichkeitsgesetz anwenden darf. Es war jedoch wünschenswert, den experimentellen Beweis auf eine breitere Grundlage zu stellen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Rogowski wurde daher die Elektronenionisierung für geringe und hohe Drucke bei Luft wiederholt und außerdem bei den Gasen Stickstoff und Sauerstoff gemessen. Über das Ergebnis dieser Messungen wurde bereits berichtet[3]). Hier seien in aller Kürze die folgenden Hinweise gegeben.

Die Elektronenionisierung läßt sich bestimmen durch Messung des dunklen Vorstromes. Bei konstanter Feldstärke $\mathfrak{E}$ befolgt der dunkle Vorstrom das Gesetz $i = i_0 e^{\alpha d}$, wobei i_0 den lichtelektrisch losgelösten Anfangsstrom bedeutet, α den Ionisierungskoeffizienten und d den Elektrodenabstand. Die Messungen verlangten oberwellenfreie hohe Gleichspannungen. Solche herzustellen war eine der Schwierigkeiten der Aufgabe. Sie wurde dadurch gelöst, daß man der Gleichspannungsquelle (aufgeladener Kondensator) in demselben Maße, wie ihr Strom entnommen wurde, über ein Glühventil (Gleichrichter) aus einem höher aufgeladenen Kondensator Strom zuführte. Dadurch wurden Oberwellen ganz vermieden. Es gelang so, die Spannung der Gleichspannungsquelle für einige Zeit konstant zu halten.

---

[1]) J. S. Townsend, Handb. d. Radiol. **1**.
[2]) M. Paavola, Arch. f. Elektrot. **22**, 443, 1929.
[3]) Karl Masch, ebenda **26**, 587, 1932.

Die gebräuchlichste Anordnung zur Messung des Vorstromes ist die Kompensationsmethode (Townsend, Paavola). Sie erfordert aber recht viel Zeit. Eine einfachere Methode beruht auf der Messung des durch den Strom an einem hohen Widerstand verursachten Spannungsabfalls, wenn man über genügend konstante, hochohmige Widerstände, für die sich am besten Flüssigkeiten eignen, verfügt. Solche Flüssigkeitswiderstände bestehen aus einem Gemisch von Benzol, Äthylalkohol, Pikrinsäure und

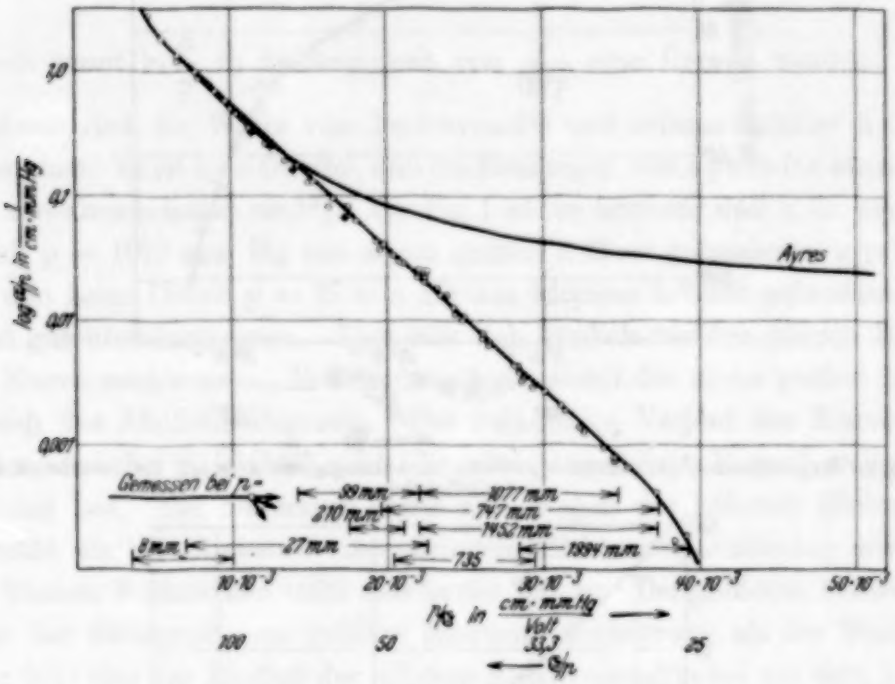


Fig. 1. Experimentell gefundene α/p-Werte in Abhängigkeit von $p/\mathfrak{E}$ für Stickstoff aus Stahlflasche.
⊕ α/p-Werte für reinen Stickstoff.

Mineralöl oder Phenol[1]). Die Größe der Widerstände kann man nach dem Mischungsverhältnis ändern. Um schädliche Oberflächenleitwerte $z\pi$ vermeiden, benutzt man als Füllgefäß am besten ein Quarzrohr. So wurden Widerstände in der Größenordnung von 10^{10} bis 10^{12} Ohm hergestellt, die für den vorliegenden Zweck mit Erfolg verwendet wurden. Den Wert des Widerstandes bestimmt man aus der Zeit, in der eine bestimmte Kondensatorladung über diesen hohen Widerstand abklingt. Durch eine Reihe von Messungen kann man nachweisen, daß diese Widerstände in einem gewissen Bereich unabhängig von der Spannung, von der Tempe-

[1]) A. Gemant, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **6**, Heft 3, S. 58, 1927/28; **7**, Heft 1, S. 134, 1928/29.

ratur und von der Zeit sind. Als Spannungsmeßgerät am Hochohmwiderstand diente das in Bernstein isolierte Einfadenelektrometer von Wulf.

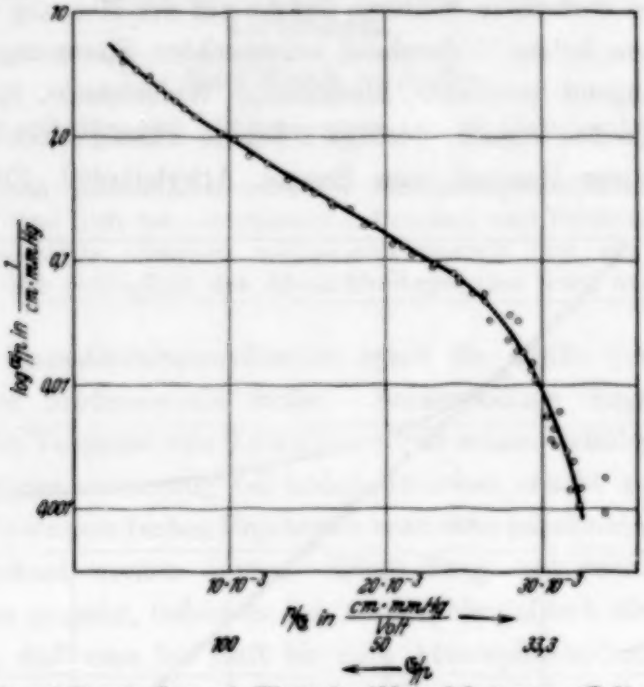


Fig. 2. Experimentell gefundene α/p-Werte in Abhängigkeit von $p/\mathfrak{E}$ für Sauerstoff aus Stahlflasche.

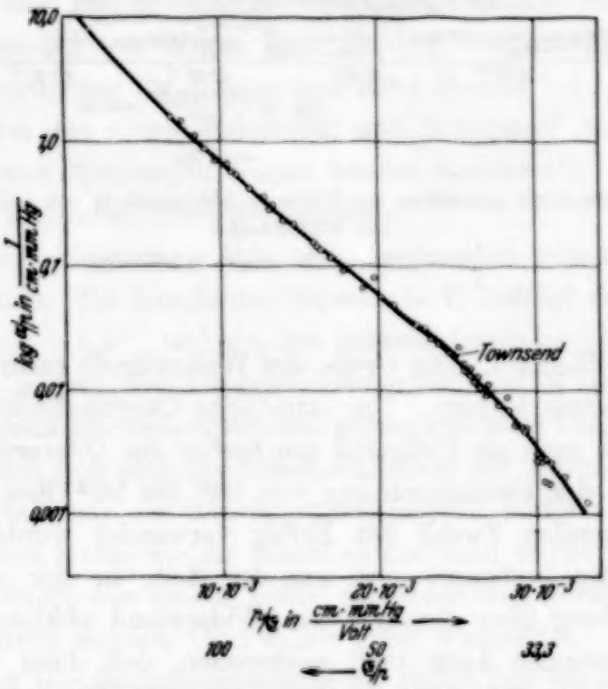


Fig. 3. Experimentell gefundene α/p-Werte in Abhängigkeit von $p/\mathfrak{E}$ für Luft.

Für geringe Drucke wurde die von Paavola beschriebene Funkenstrecke verwendet. Doch ergab sich eine noch bessere Anordnung bei einer in Glas

eingeschlossenen Funkenstrecke mit elektromagnetischer Abstandsänderung. Für hohe Drucke wurde eine besondere Überdruckfunkenstrecke gebaut.

In Fig. 1, 2 und 3 sind die experimentell gefundenen Werte von α/p logarithmisch in Abhängigkeit von den reziproken $\mathfrak{E}/p$-Werten aufgetragen. Diese Darstellung knüpft an die theoretische Formel an, wonach $\frac{\alpha}{p} = c_1 \cdot e^{\frac{-c_2}{\mathfrak{E}/p}}$ sein soll; c_1 und c_2 sind Konstanten. Somit ist $\ln\frac{\alpha}{p} = \ln c_1 - \frac{c_2}{\mathfrak{E}/p}$. Es soll somit $\ln\frac{\alpha}{p}$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{\mathfrak{E}/p}$ eine Gerade werden. Zum Vergleich sind die Werte von Townsend[1]) und seinem Schüler Ayres[2]) beigegeben. Es ist kein Zweifel, daß die Messungen von Ayres für kleine $\mathfrak{E}/p$ sehr unwahrscheinlich sind[3]). Aus Fig. 1 ist zu ersehen, daß z. B. die beim Druck $p = 1077$ mm Hg aus einem großen α-Wert gefundenen α/p-Werte mit den beim Druck $p = 27$ mm Hg aus kleinem α-Wert gefundenen α/p recht gut übereinstimmen. Dies läßt sich ähnlich für den ganzen Bereich der Kurve nachweisen. Bei Stickstoff gilt somit für einen großen Druckbereich das Ähnlichkeitsgesetz. Der geradlinige Verlauf der Kurve zeigt weiter, daß bei Stickstoff auch die oben angeführte Formel weitgehend Geltung hat. Bei Sauerstoff sollte man wegen der höheren Elektronenaffinität als bei Stickstoff eine geringere Elektronenionisierung erwarten. Bei kleinen Feldstärken trifft dies in der Tat zu. Bei größeren Feldstärken zeigt der Sauerstoff eine größere Elektronenionisierung als der Stickstoff. Hier tritt also der Einfluß der höheren Elektronenaffinität vor dem Einfluß der niedrigeren Ionisierungsspannung des Sauerstoffs zurück. Die theoretisch erwartete Gesetzmäßigkeit, die sich in der geradlinigen Charakteristik äußert, wird hier nur bis zu einer gewissen Grenze erfüllt. Die Luft zeigt, wie es zu erwarten ist, ein mittleres Verhalten gegenüber Stickstoff und Sauerstoff.

Die mitgeteilten experimentellen Ergebnisse geben die Gewißheit, daß das Ähnlichkeitsgesetz tatsächlich bis zu Drucken von einer und sogar mehreren Atmosphären bei den genannten Gasen Gültigkeit hat.

Ich habe zu danken Herrn Prof. Dr.-Ing. Rogowski und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

[1]) Wien-Harms' Handb. d. Experimentalphys. **13**, 3. Teil, S. 112.

[2]) T. L. R. H. Ayres, Phil. Mag. **45**, 353, 1923.

[3]) Die vorliegenden Messungen sind inzwischen durch Sanders, Phys. Rev. **41**, 667, Sept. 1, 1932, nachgeprüft worden. Die Ergebnisse von Sanders stimmen recht gut mit den vorliegenden überein.

Zur Theorie des Atomkerns.

Von **E. N. Gapon** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. August 1932.)

Bei der Betrachtung des Atomkerns als aus α-Teilen und Protonen bestehend kann die Erklärung der Massendefektkurve und der Isotopenbildung in der Reihe He—Ar gegeben werden.

§ 1. Grundlagen der Theorie. Nachstehender Arbeit ist die Rutherfordsche Hypothese[1]) über den Bau des Atomkerns zugrunde gelegt. Der Rutherfordschen Hypothese zufolge besteht der Atomkern aus positiven Teilchen (erste Zone des Atomkerns) und neutralen Teilchen (zweite Zone des Atomkerns). Je nach der Annahme über die Natur der positiven Teilchen und der neutralen Teilchen entsteht das eine oder das andere Schema der Bildung des Atomkerns.

Die Teilchen, die die erste Zone ausfüllen, sind α-Teilchen [nach E. Rutherford[2])]. Bezüglich der neutralen Teilchen liegt es nahe, sie als Neutronen zu deuten, d. h. zu setzen:

$$\text{Neutron} = \text{Elektron} + \text{Proton},$$

was den Versuchen von J. Chadwick[3]) und I. Curie-F. Joliot[4]) entspricht. Daraus ergibt sich, daß die freien Elektronen im Atomkern fehlen; sie sind entweder von den α-Teilchen oder von den Neutronen eingehüllt[5]). Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß, wenn Z die Ordnungszahl des Elementes bedeutet, die Anzahl der α-Teilchen in der ersten Zone für Elemente mit geraden Z gleich

$$N_\alpha = \frac{Z}{2}, \tag{1}$$

für Elemente mit ungeraden Z gleich

$$N_\alpha = \frac{Z-1}{2} \tag{2}$$

ist[6]). Für Elemente mit ungeraden Z enthält die erste Zone offenbar auch

[1]) E. Rutherford, Proc. Phys. Soc. London **39**, 359, 1927.
[2]) E. Rutherford, l. c.
[3]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 692, 1932.
[4]) I. Curie u. F. Joliot, Nature **130**, 57, 1932; C. R. **194**, 273, 876, 1932.
[5]) D. D. Iwanenko, Nature, 28 May 1932; Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, Nr. 6, 1932.
[6]) E. N. Gapon, ZS. f. allg. Chem. (russisch: Journal obschei chimii) **1**, 641, 1931.

noch ein Proton. Für die Anzahl der Neutronen N_β erhalten wir dann folgende Formeln (A = Massenzahl):

$$N_\beta = A - 2Z \tag{3}$$

für die geraden Z und

$$N_\beta = A + 1 - 2Z \tag{4}$$

für die ungeraden Z. Nach den Formeln (1) bis (4) können N_α und N_β für alle Elemente berechnet werden.

Das obengenannte Schema des Aufbaues des Atomkerns aus α-Teilchen und Neutronen kann durch Untersuchung des Massendefektes und der Kernbildung bewiesen werden.

§ 2. Massendefekt. Bei der Berechnung des Massendefektes für Protonen und Elektronen erhält man nach St. Meyer bei graphischer Darstellung eine monoton abfallende Kurve, die sich der Geraden nähert. Wir bezeichnen den Massendefekt nach St. Meyer mit D_M. Es ergibt sich dann der Massendefekt des Atomkerns D_M aus der Summe des Massendefektes der α-Teilchen und demjenigen der Neutronen:

$$D_M = N_\alpha D_\alpha + N_\beta D_\beta, \tag{5}$$

wo D_α der Massendefekt eines α-Teilchens im Kern, D_β der Massendefekt eines Neutrons im Kern ist. Diese Formel gilt für Elemente mit geraden Z. Für Elemente mit ungeraden Z wird folgende Formel richtig sein:

$$D_M = D_{pr} + N_\alpha D_\alpha + N_\beta D_\beta, \tag{6}$$

wo D_{pr} der Massendefekt des Protons ist. Wenn wir Gleichung (1) bis (4) berücksichtigen, so erhalten wir:

$$D_M = \frac{Z}{2} D_\alpha + (A - 2Z) D_\beta, \tag{7}$$

$$D_M = D_{pr} + \frac{Z-1}{2} D_\alpha + (A + 1 - 2Z) D_\beta. \tag{8}$$

Da wir noch nicht über Angaben zur Bestimmung des Massendefektes des Protons D_{pr} im Kern verfügen, müssen wir uns mit der Untersuchung der Elemente mit geraden Z begnügen, d. h. auf die Anwendung der Formeln (5) und (7) beschränken.

Entsprechend Gleichung (1) und (2) haben alle Isotopen des gegebenen Elementes die gleiche Anzahl von α-Teilchen, unterscheiden sich aber in der Anzahl der Neutronen. Die Differenz zwischen den Massendefekten zweier Isotopen ist gleich dem Massendefekt der eingetretenen Neutronen. Bezeichnen wir die Massendefekte zweier Isotopen mit D'_M und D''_M, mit A' und A'' die Massenzahlen der Isotopen, so ist:

$$D_\beta = \frac{D'_M - D''_M}{A' - A''}. \tag{9}$$

D_β soll für alle Isotopen des gegebenen Elementes ein und denselben Zahlenwert haben.

Wenn D_M, D_β und N_β bekannt sind, kann der Massendefekt des Konglomerats der α-Teilchen der ersten Zone nach Formel (5) berechnet werden:

$$D_\alpha N_\alpha = D_M - N_\beta D_\beta. \tag{10}$$

Ist die Theorie richtig, so muß für alle Isotopen des gegebenen Elementes $N_\alpha D_\alpha$ ein und denselben Zahlenwert haben. Endlich, wenn N_α bekannt ist [Formel (1)], so kann der D_α-Massendefekt eines zum Bestand des Kerns gehörenden α-Teilchens mit der gegebenen Ordnungszahl Z berechnet werden:

$$D_\alpha = \frac{2\,(D_M - N_\beta D_\beta)}{Z}. \tag{11}$$

Diese Folgerungen aus der Theorie bestätigen sich vollkommen an allen Elementen, für welche der Massendefekt von Aston bestimmt ist. Die Berechnungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

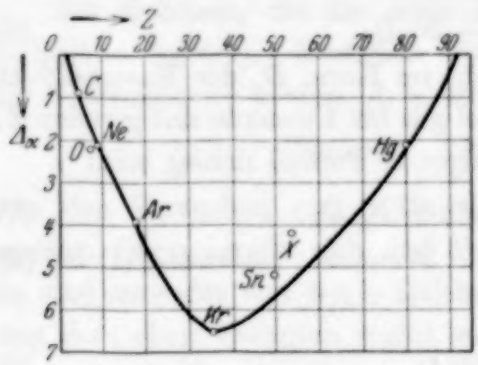


Fig. 1.
Bildungsenergie des α-Konglomerats.

Die letzte Spalte der Tabelle zeigt die Differenz zwischen dem Massendefekt D_α des α-Teilchens im Kerne verschiedener Elemente und dem Massendefekt des freien α-Teilchens im Heliumkern.

Aus der Tabelle 1 ersehen wir, daß D_α und D_β für die Isotopen eines betrachteten Elements mit größter Genauigkeit konstant sind. Der Massendefekt der Kern-α-Teilchen wächst vom Helium bis zum Krypton und fällt dann wieder. Die Größe Δ_α ist nichts anderes als die in Milligramm ausgedrückte Bindungsenergie des auf ein α-Teilchen berechneten α-Konglomerats. Die Bindungsenergie Δ_α wächst bis zum Krypton und nimmt dann wieder ab. In der Fig. 1 sind die Werte von Z als Abszissen, die Werte von Δ_α als Ordinaten eingetragen. Die durchgezogene Kurve gibt den natürlichen Abschluß des periodischen Systems, denn bei den radioaktiven Elementen muß die Größe Δ_α sich der Null nähern.

§ 3. Kernbildung. Die Bildung der Atomkerne reguliert sich nach folgenden zwei Regeln:

1. Die Bildung des Kerns geht in folgerechter Einlagerung zweier Neutronen und zweier Protonen vor sich.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ordnungszahl Z	Element	Massenzahl A	Zahl der α-Teilchen $N_\alpha = Z/2$ nach Gl. (1)	Zahl der Neutronen $N_\beta = A - 2Z$ nach Gl. (3)	Massendefekt D_M nach St. Meyer in mg/g-Atom[1])	Massendefekt der Neutronen D_β nach Gl. (9)	Mittlerer Massendefekt D_β	Massendefekt des α-Konglomerats nach Gl. (10)	Massendefekt D_α des α-Teilchens nach Gl (11)	Mittlerer Massendefekt D_α des α-Teilchens	$\Delta_\alpha = D_\alpha - 28{,}96$
2	He	4	1	0	28,96	—	—	28,96	28,96	28,96	0,00
6	C	12	3	0	89,76	—	—	89,76	29,87	29,87	0,91
8	O	16	4	0	124,5	12,25	12,25	124,5	31,12	31,12	2,16
		18	4	2	149,0			124,5	31,12		
10	Ne	20	5	0	155,2	5,60	5,60	155,2	31,04	31,04	2,08
		22	5	2	166,4			155,2	31,04		
18	Ar	36	9	0	304,0	9,00	9,00	304,0	33,77	33,77	3,90
		40	9	4	340,0			304,0	33,77		
36	Kr	78	18	6	681,0	7,5	7,5	636,0	35,33	35,33	6,37
		80	18	8	696,0	7,5		636,0	35,33		
		82	18	10	711,0	8,0		636,0	35,33		
		83	18	11	719,0	7,0		636,5	35,36		
		84	18	12	726,0	7,0		636,0	35,33		
		86	18	14	740,0			635,0	35,28		
50	Sn	112	25	12	953	8,5	8,5	851,0	34,04	34,05	5,09
		114	25	14	970	10,0		851,0	34,04		
		115	25	15	980	7,0		852,5	34,10		
		116	25	16	987	9,0		851,0	34,04		
		117	25	17	996	8,0		851,5	34,06		
		118	25	18	1004	9,0		851,0	34,04		
		119	25	19	1013	8,0		851,5	34,06		
		120	25	20	1021	9,0		851,0	34,04		
		121	25	21	1030	9,0		851,5	34,06		
		122	25	22	1039	8,0		852,0	34,08		
		124	25	24	1055			851,0	34,04		
54	Xe	124	27	16	1030	8,5	8,5	894,0	33,11	33,08	4,12
		126	27	18	1047	8,5		894,0	33,11		
		128	27	20	1064	8,0		894,0	33,11		
		130	27	22	1080	9,0		893,0	33,08		
		131	27	23	1089	8,0		893,5	33,09		
		132	27	24	1097	8,5		893,0	33,08		
		134	27	26	1114	8,0		893,0	33,08		
		136	27	28	1130			892,0	33,04		
80	Hg	196	40	36	1511	7,0	7,5	1240,0	31,02	31,00	2,04
		198	40	38	1525	7,0		1240,0	31,00		
		199	40	39	1532	8,0		1239,5	30,98		
		200	40	40	1540	8,0		1240,0	31,00		
		201	40	41	1548	7,0		1240,5	31,02		
		202	40	42	1555	8,0		1240,0	31,00		
		204	40	44	1571			1241,0	31,02		

[1]) F. G. Houtermans, Erg. d. exakt. Naturwiss. IX, 216—218, 1930.

2. Die Massenzahl kann nicht kleiner sein als die verdoppelte Ordnungszahl.

Bezeichnen wir das Proton mit dem Symbol P, das Neutron mit dem Symbol B, dann gibt die erste Regel die Tatsache der Bildung des α-Teilchens im Kern aus zwei Protonen und zwei Neutronen wieder:

$$2\,P + 2\,B \rightarrow \alpha\text{-Teilchen}. \tag{12}$$

Die zweite Regel schreiben wir wie folgt.

$$A \geqq 2\,Z. \tag{13}$$

Mit Z_0 bezeichnen wir die gerade Ordnungszahl des Elements, dessen Massenzahl $2\,Z_0$ ist (He^4, Be^8, C^{12}, O^{16} usw.), mit welchem der Bildungsprozeß beginnt, den die Gleichung (12) wiedergibt; mit a_1 die Zahl der Isotopen bei den Elementen mit ungeraden Z, mit a_2 die Zahl der Isotopen bei den Elementen mit geraden Z. Dann sind folgende Varianten möglich:

I	II	III	IV	V	VI
Z_0	Z_0	Z_0	Z_0	Z_0	Z_0
P | Z_0+1	P | Z_0+1	P | Z_0+1	B | Z_0	B | Z_0	B | Z_0
P | Z_0+2	B | Z_0+1	B | Z_0+1	B | Z_0	P | Z_0+1	P | Z_0+1
B | Z_0+2	P | Z_0+2	B | Z_0+1	P | Z_0+1	B | Z_0+1	P | Z_0+2
B ↓ Z_0+2	B ↓ Z_0+2	P ↓ Z_0+2	P ↓ Z_0+2	P ↓ Z_0+2	B ↓ Z_0+2
$a_1 = 1$	$a_1 = 2$	$a_1 = 3$	$a_1 = 1$	$a_1 = 2$	$a_1 = 1$
$a_2 = 3$	$a_2 = 2$	$a_2 = 1$	$a_2 = 3$	$a_2 = 2$	$a_2 = 3$

Die zweite Regel, welche die Gleichung (13) wiedergibt, schließt sofort die Varianten I, II und III aus, denn diese Varianten führen zu einem Element, dessen Massenzahl kleiner als die verdoppelte Ordnungszahl sein wird:

$$P \begin{cases} Z = Z_0, & A = 2\,Z_0, \\ \downarrow\ Z = Z_0 + 1, & A = 2\,Z_0 + 1, \quad 2\,Z = 2\,Z_0 + 2, \end{cases}$$

folglich ist $A < 2\,Z$.

Aus demselben Grunde bleibt die Variante VI ausgeschlossen:

$$\begin{matrix} B \\ P \\ P \\ \downarrow \end{matrix} \begin{cases} Z = Z_0, & A = 2\,Z_0, \\ Z = Z_0, & A = 2\,Z_0 + 1, \\ Z = Z_0 + 1, & A = 2\,Z_0 + 2, \\ Z = Z_0 + 2, & A = 2\,Z_0 + 3, \quad 2\,Z = 2\,Z_0 + 4, \end{cases}$$

folglich ist $A < 2\,Z$.

Somit sind nur folgende zwei Varianten möglich[1]):

[1]) E. N. Gapon, ZS. f. allg. Chemie (russisch: Journal obschei chimii) **1**, 1089. 1931.

IV. Neutron, Neutron, Proton, Proton oder $BBPP$, $a_1 = 1$, $a_2 = 3$.

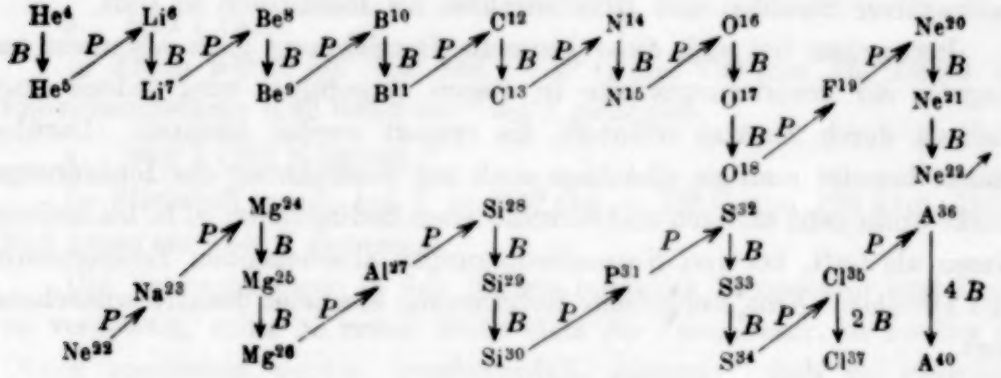
V. Neutron, Proton, Neutron, Proton oder $BPBP$, $a_1 = 2$, $a_2 = 2$,

d. h. wir erhalten nur zwei Möglichkeiten:

1. die Elemente mit ungeraden Z stellen reine Elemente dar ($a_1 = 1$) und die Elemente mit geraden Z haben je drei Isotopen, oder

2. die Elemente mit geraden Z und ungeraden Z haben jedes zwei Isotopen.

Namentlich die vierte Variante realisiert sich in der Reihe O—Ar, die fünfte Variante in der Reihe He—N, wie aus dem nachstehenden Schema zu ersehen ist:



Dies Schema zeigt deutlich, daß in der Reihe He—Ar Isobare unmöglich sind.

Anmerkung zur Korrektur. Mit D. Iwanenko diskutierten wir die Fragen nach dem Massendefekt des Neutrons und die theoretische Folgerung der Massendefektkurve. Das grundlegende Resultat ist die Folgerung, daß die Massendefektkurve von He bis U durch nur eine Gleichung ausgedrückt werden kann.

Vorschlag zu einheitlicher Bezeichnung der Ionisierungsstärke in Gasen[1]).

Von **Werner Kolhörster** in Berlin.

(Eingegangen am 1. Oktober 1932.)

Für die Ionisierungsstärke eines abgeschlossenen Luftvolumens unter Normalbedingungen, welche in Ionen eines Vorzeichens $cm^{-3}\,sec^{-1}$ angegeben zu werden pflegt, war seinerzeit zur Abkürzung die Bezeichnung I vorgeschlagen worden[2]). Damals handelte es sich nur um die Wirkung radioaktiver Strahlen und Höhenstrahlen als Ionisatoren in Luft.

Inzwischen hat sich diese bequeme Bezeichnung ganz allgemein zur Angabe der Ionisierungsstärke in Gasen eingeführt, wird jedoch noch vielfach durch Zusätze erläutert, die erspart werden könnten. Darüber hinaus benutzt man sie allerdings auch zur Bezeichnung der Ionisierungsstärke unter ganz anderen und verschiedenen Bedingungen, z. B. bei anderen Gasen als Luft, bei von Normalbedingungen abweichenden Temperaturen und Drucken. Eine einheitliche Bezeichnung erscheint deshalb wünschenswert.

Es wird daher vorgeschlagen:

1. die Einheitsbezeichnung I ausschließlich zur Angabe der Ionisierungsstärke in Luft unter normalen Bedingungen von $T = 273$ Grad absolut $= 0^0$ C und 760 mm Hg Druck zu verwenden und Messungen unter anderen Bedingungen auf diese Normalbedingungen prinzipiell zu reduzieren;

2. für Ergebnisse von Messungen in Luft, welche bei der Temperatur T Grad absolut bzw. p mm Hg Druck gewonnen wurden, Temperatur- und Druckangabe in Klammern hinter I zu setzen, diese Bezeichnung aber nur dann zu gebrauchen, wenn eine Reduktion aus irgendwelchen Gründen nicht angängig sein sollte;

3. bei von Luft verschiedenen Gasarten die chemische Bezeichnung des Gases in Klammern hinter I zu schreiben;

4. bei Messungen unter höheren Drucken eine Reduktion auf normale Verhältnisse wie unter 1. prinzipiell auszuführen. Wenn diese aus bestimmten Gründen z. B. wegen Anwachsens der anfänglichen Wiedervereinigung oder wegen Temperatureinflüssen unsicher erscheint, die Versuchsbedingungen in der Klammer anzugeben.

---

[1]) Der Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen (AEF) ist von dem Vorschlag in Kenntnis gesetzt.

[2]) W. Kolhörster, Die Naturwissensch. **7**, 412, 1919.

So würde z. B. bedeuten:

1. 2,02 I:

Die Ionisierungsstärke beträgt 2,02 Ionen cm^{-3} sec^{-1} in Luft von $T = 273^0$ abs. $= 0^0$ C bei 760 mm Hg Druck.

2. 1,85 I (288,755):

Für die Ionisierungsstärke in Luft von $T = 288^0$ abs. gleich 10^0 C und 755 mm Hg Druck ist 1,85 Ionen cm^{-3} sec^{-1} gemessen worden. Aus irgendwelchen Gründen muß auf die reduzierte Angabe verzichtet werden, weil eine Reduktion auf Normalbedingungen nicht angängig ist; es wäre sonst wie unter 1. nur I angegeben worden.

3. 6,32 I (Ar):

In Argon wurde bei 273^0 abs. $= 0^0$ C und 760 mm Hg Druck die Ionisierungsstärke 6,32 Ionen cm^{-3} sec^{-1} gemessen.

4. 30,8 I (285 N 120 at):

In Stickstoff wurde bei $T = 285^0$ abs. $= 12^0$ C und 120 Atm. Druck 30,8 Ionen cm^{-3} sec^{-1} gemessen.

Um Verwechslungen in den Indizes bezüglich Temperatur und Druck zu vermeiden, sollte an erster Stelle stets die Temperatur, an zweiter der Druck angegeben werden, gegebenenfalls getrennt durch die chemische Bezeichnung des Gases.

Potsdam, Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums, 25. September 1932.

(Aus dem Institut für mathematische Statistik, Göttingen. Direktor: Prof. Dr. F. Bernstein.)

Neuer Galtonapparat zur Durchführung einer praktischen Lösung der Randwertaufgaben der partiellen Differentialgleichungen $\Delta u = 0$ und $\Delta u = c$ mit besonderer Berücksichtigung des Torsionsproblems.

Von **F. Bernstein** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1932.)

Die vorliegende Arbeit behandelt einen neuen Apparat, der das Prinzip des früher konstruierten verallgemeinerten Galtonbretts auf den Raum ausdehnt. Es wird gezeigt, wie mit diesem Apparat die numerische Lösung der Randwertaufgaben der Differentialgleichungen $\Delta u = 0$ und $\Delta u = c$ gewonnen werden kann. Es sind zwei numerische Beispiele durchgeführt, erstens die numerische Auflösung von $\Delta u = 0$ für unstetige Randwerte, zweitens die Berechnung des bei der Torsion eines T-Trägers auftretenden Drehmoments.

Der Versuch, gewisse Probleme der angewandten Mathematik, deren numerische Lösung auf große Schwierigkeiten stößt, mit Hilfe von Apparaten, denen das Prinzip des bekannten Galtonbrettes zugrunde liegt, zu lösen, hat zu einer weiteren Konstruktion eines Apparates geführt. Nachdem es gelungen war, das Galtonbrett in verallgemeinerter Form zur Durchführung von Funktionaltransformationen von Funktionen einer Variablen zu verwenden[1]), lag es nahe, das Prinzip des Galtonbrettes für den Raum nutzbar zu machen und Apparate zu konstruieren, mit denen Funktionaltransformationen von Funktionen zweier Variabler durchgeführt werden konnten.

Der neue Raumapparat besteht im wesentlichen aus zwei Kästen, die sich aus einzelnen Fächern zusammensetzen. Der Querschnitt dieser Fächer kann quadratisch, rechteckig, sechseckig oder auch von einer komplizierteren Form sein.

Auf der einen Seite bleibt jedes der beiden Fächersysteme offen, während es auf der anderen Seite mit einem hin- und herschiebbaren Stempel versehen ist, der so weit in die Fächer hineingedrückt werden kann, daß die offene Seite der Fächer zusammen mit der oberen Seite des Stempels eine Ebene bildet. Andererseits kann dieser Stempel so weit herausgezogen werden, daß er gerade noch das Fächersystem verschließt.

---

[1]) F. Bernstein, ZS. f. Phys. **77**, 104, 1932.

Bei der letztgenannten Lage wird nun in das eine der beiden Fächersysteme mit irgendeinem Material (Stahlkugeln, Schrot, Sand usw.) eine Fläche eingefüllt, deren Ordinaten durch die Höhen des in den einzelnen Fächern liegenden Füllmaterials dargestellt werden. Nun wird auf die offene Seite dieses Fächersystems das andere System so aufgesetzt, daß über jedes einzelne Fach des unteren mehrere Fächer des oberen Systems, in das der Stempel ganz eingedrückt sein muß, zu liegen kommen. Das Ganze zusammen wird nun um 180° gedreht, so daß der zuerst obere Teil sich unten befindet. Das Füllmaterial liegt nun auf jener Ebene, die von den oberen Fächerrändern und der Oberseite des Stempels des jetzt unten liegenden Systems gebildet wird. Wird dann der untere Stempel herausgezogen, so verteilt sich das Material in die unteren Fächer und stellt dort eine neue Fläche, die transformierte Fläche, dar. Der obere Stempel wird jetzt wieder hineingedrückt und die eben beschriebene Operation, die nur wenige Handgriffe erfordert, beginnt von neuem. Sie kann beliebig oft durchgeführt werden. Dabei wollen wir erst ein zweimaliges Kippen des Apparats als *eine* Transformation bezeichnen.

Die Ordinaten der neu entstandenen Fläche werden durch einen mit Millimeterpapier versehenen Stempel gemessen, der in die einzelnen teilweise gefüllten Fächer hineingesteckt wird.

Mit Hilfe dieses Apparates lassen sich nun in sehr einfacher Weise die Lösungen der Randwertaufgaben der partiellen Differentialgleichungen $\Delta u = 0$ und $\Delta u = c$ gewinnen. Besonders für das Torsionsproblem ist, wie Prandtl[1]) gezeigt hat, die Lösung von $\Delta u = c$ bei den Randwerten 0 sehr wichtig. Da die in der Technik vorkommenden Prismen, deren Torsion untersucht werden soll, zumeist solche Querschnitte haben, daß eine analytische Behandlung des Torsionsproblems auf große Schwierigkeiten stößt, ist man hier auf numerische Lösungen allein angewiesen. C. Runge[2]) hat bereits eine Methode zur numerischen Lösung von $\Delta u = c$ entwickelt und sie auf ein Prisma mit kreuzförmigem Querschnitt angewendet, doch erfordert diese Methode sehr viel Rechenarbeit. Ein der Methode von Runge ähnliches Verfahren stammt von Liebmann[3]).

Wie alle numerischen Methoden, so begnügt sich auch die vorliegende damit, die Lösungen der den Differentialgleichungen entsprechenden Differenzengleichungen anzugeben. Dabei wird der Einfachheit halber für die Maschenweite die Einheit gewählt. Der strenge Beweis dafür, daß

[1]) L. Prandtl, Jahresber. d. deutsch. Math.-Ver. **13**, 31, 1904.
[2]) C. Runge, ZS. f. Math. u. Phys. **56**, 225, 1908.
[3]) H. Liebmann, Münchener Ber. 1918, S. 385.

bei immer kleiner werdender Maschenweite die Lösungen der Differenzengleichungen gegen die Lösungen der Differentialgleichungen konvergieren, ist zuerst in einer Arbeit von Courant, Friedrichs und Lewy[1]) gegeben worden.

Zunächst soll die Randwertaufgabe für $\Delta u = 0$ bei beliebigen Randwerten eines beliebigen Querschnitts behandelt werden.

Füllen wir die Funktion $u_{n,m}$ in den oben beschriebenen Apparat ein und führen eine Transformation (zweimaliges Kippen) durch, so erhalten wir die neue Funktion $\bar{u}_{n,m}$, die sich aus den alten Funktionswerten in folgender Weise zusammensetzt:

$$16\,\bar{u}_{n,m} = u_{n+1,m+1} + u_{n+1,m-1} + u_{n-1,m+1} + u_{n-1,m-1} + 2u_{n,m+1} + 2u_{n,m-1} + 2u_{n+1,m} + 2u_{n-1,m} + 4u_{n,m} \quad (1)$$

oder symbolisch geschrieben:

$$16\,\bar{u}_{n,m} = \begin{array}{|ccc|}\hline 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \\ \hline \end{array}\, u_{n,m}.$$

Diese neue Funktion wird in der Regel von der ursprünglichen Funktion verschieden sein. Ist sie jedoch ihr gleich, d. h. $\bar{u}_{n,m} = u_{n,m}$, so folgt nach Formel (1):

$$u_{n+1,m+1} + u_{n+1,m-1} + u_{n-1,m+1} + u_{n-1,m-1} + 2u_{n,m+1} + 2u_{n,m-1} + 2_{n+1,m} + 2u_{n-1,m} - 12u_{nm} = 0 \quad (2)$$

oder symbolisch geschrieben:

$$\begin{array}{|ccc|}\hline 1 & 2 & 1 \\ 2 & -12 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \\ \hline \end{array}\, u_{n,m} = 0.$$

Dies stellt nun eine Differenzengleichung dar, die der partiellen Differentialgleichung $\Delta u = 0$ ebensogut entspricht wie die übliche Differenzengleichung, die symbolisch geschrieben folgendermaßen lautet:

$$\begin{array}{|ccc|}\hline & 1 & \\ 1 & -4 & 1 \\ & 1 & \\ \hline \end{array}\, u_{n,m} = 0. \quad (3)$$

Zur Auflösung der Randwertaufgabe von $\Delta u = 0$ wird nun in den Apparat eine Funktion eingefüllt, bei der die Ordinaten des Randes eine vorgeschriebene Höhe haben, während man in der Mitte des Bereiches

[1]) R. Courant, K. Friedrichs u. H. Lewy, Math. Ann. **100**, 32, 1928.

beliebige Werte einfüllen kann, aber zweckmäßig darauf achten wird, daß keine zu großen Unregelmäßigkeiten vorkommen. Nun wird *eine* Transformation durchgeführt, wonach der Rand durch Wegnehmen oder Hinzufüllen von Füllmaterial wieder auf die gegebenen Werte gebracht wird. Technisch läßt sich das mühelos dadurch erzielen, daß dem Apparat eine solche Form gegeben wird, so daß die Randfächer alle nach außen zu liegen kommen. Diese Randfächer haben nun in Höhe der Randordinaten Öffnungen, aus denen das überschüssige Material nach jeder Transformation von selbst herausfällt, während im anderen Falle das fehlende bis zur Öffnung nachzufüllen ist.

Nun werden so lange Transformationen durch weiteres Kippen ausgeführt, bis die Ordinaten zweier aufeinander folgender Flächen keine Unterschiede mehr aufweisen. Die damit gewonnene Fläche erfüllt einerseits mit einer von der Größe und Präzision des Apparates abhängenden Genauigkeit die Differenzengleichung (2) und nimmt andererseits genau die vorgeschriebenen Randwerte an.

Es muß jetzt gezeigt werden, daß praktisch jede Fläche, die in den Apparat eingefüllt wird, nach hinreichend vielen Transformationen schließlich gegen eine Fläche konvergiert, die die Eigenschaft (2) hat, d. h. daß sich die oben beschriebene Invarianz der Fläche gegenüber weiteren Transformationen auch wirklich einstellt.

Zu diesem Zweck betrachten wir einen rechteckigen Querschnitt und nehmen der Einfachheit halber an, daß die sämtlichen Ordinaten der Ausgangsfläche, die im Innern des Bereiches liegen, gegenüber der richtigen Fläche von der Eigenschaft $\Delta u = 0$ alle mit dem gleichen Fehler ε behaftet sind. Diese Annahme bedeutet keine Einschränkung der Allgemeinheit, da wir uns dieses ε als die maximale Abweichung aller auftretenden Abweichungen denken können. Die Randwerte sind natürlich fehlerfrei.

Führen wir nun eine einzige Transformation vom Typus

1	2	1
2	4	2
1	2	1

durch, so werden die Fehler mittransformiert. Die neuen, nicht an den Rand grenzenden Ordinaten der transformierten Fläche behalten denselben Fehler ε bei, der Fehler der an den Rand grenzenden Felder beträgt jedoch, soweit es sich nicht um die Ecken handelt, nur noch $\frac{12}{16}\varepsilon$, der der Ordinaten der Eckpunkte gar nur mehr $\frac{7}{16}\varepsilon$.

Bei der nächsten Transformation haben bereits die zwei äußeren Ränder der inneren Ordinatenwerte geringere Fehler als ε, wie die Tabelle 1 an einer Ecke dieses Rechtecks zeigt. Die dazu gewählte Einheit beträgt $\varepsilon/256$.

Man erkennt aus dieser Tabelle, wie der Fehler vom Rand her eine Verminderung erfährt. Der stets fehlerfreie Rand hat sozusagen die Eigenschaft, bei weiteren Transformationen vermindernd auf die Fehler der Innenordinaten einzuwirken, er beginnt damit bei den ihm benachbarten

Tabelle 1.

0	0	0	0	0	0
176	176	176	165	121	0
240	240	240	225	165	0
256	256	256	240	176	0
256	256	256	240	176	0
256	256	256	240	176	0

Ordinaten und kommt mit jeder weiteren Transformation der Mitte näher. Andererseits wird die Verminderung bei jeder Transformation auch stärker, so daß schließlich eine Fläche entsteht, die im Rahmen der gewünschten Genauigkeit die Bedingung $\Delta u = 0$ erfüllt.

Die gleiche Überlegung gilt auch für die Transformation vom Typus $\begin{array}{|ccc|}\hline & 1 & \\ 1 & -4 & 1 \\ & 1 & \\ \hline\end{array}$.

Etwas anders verläuft die Ermittlung der Lösungsfläche von $\Delta u = c$, die wir hier nur für die Randwerte 0 betrachten wollen. Im Gegensatz zum vorhergehenden Fall muß hier wegen der Konstante c außer diesen Randwerten noch eine weitere Größe festgehalten werden. Hierzu erwies sich der gesamte Rauminhalt zwischen der gesuchten Fläche und der durch die Randwerte bestimmten Ebene als am geeignetsten. Wir haben also die Menge des gesamten Füllmaterials, das verwendet wird, konstant zu halten.

Zuerst werden die mittleren Felder des Apparates vollgefüllt, während der Rand freibleibt. Nach jeder Transformation wird das Füllmaterial, das in die Randfächer gefallen ist, wieder gleichmäßig auf sämtliche Mittelfächer verteilt.

Das Transformieren mit dem darauf folgenden Nachfüllen wird nun so oft wiederholt, bis wiederum zwei aufeinanderfolgende transformierte Flächen keinen merklichen Unterschied in den einzelnen Ordinaten mehr aufweisen. Wie man auf Grund einer ganz ähnlichen Überlegung, wie wir

sie für den Fall $\Delta u = 0$ anstellten, sofort erkennen kann, muß sich dieser Zustand stets einstellen.

Bezeichnen wir das gesamte zuletzt herausgefallene Material, das nun gegenüber weiteren Transformationen ebenfalls konstant bleibt, mit R, die Anzahl der in der Mitte liegenden Fächer mit N, so erfüllt die zuletzt gewonnene Fläche im Rahmen der mit dem Apparat zu erzielenden Genauigkeit die Differenzengleichung:

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{vmatrix} u_{n,m} + \frac{16\,R}{N} = 16\,u_{n,m}, \tag{4}$$

wofür wir auch schreiben können:

$$\begin{vmatrix} 1 & & 2 & 1 \\ 2 & -12 & 2 \\ 1 & & 2 & 1 \end{vmatrix} u_n = -\frac{16\,R}{N}. \tag{5}$$

Damit ist nun auch die Konstante c der Differenzengleichung gewonnen. Sie läßt sich durch die Menge des bei einer weiteren Transformation in die Randfächer fallenden Materials ausdrücken und lautet:

$$c = -\frac{16\,R}{N}. \tag{6}$$

Wie im vorigen Falle, so ist auch hier die Differenzengleichung (4) gleichwertig mit der gebräuchlicheren Differenzengleichung:

$$\begin{vmatrix} & 1 & \\ 1 & -4 & 1 \\ & 1 & \end{vmatrix} u_{n,m} = -\frac{8\,R}{N} = c. \tag{7}$$

Liegt für die Randwerte 0 eines bestimmten Querschnitts die Lösung von $\Delta u = c_1$ vor, so ergibt sich für denselben Querschnitt die numerische Lösung von $\Delta u = c_2$ in der sehr einfachen Weise, daß man die Ordinaten der Lösung von $\Delta u = c_1$ mit c_2/c_1 multipliziert.

Bei dem Torsionsproblem interessiert nicht so sehr die Lösungsfläche selbst, sondern die Beziehung des von ihr eingeschlossenen Volumens V zu der Konstanten c der partiellen Differentialgleichung. Es ist nämlich einerseits $2\,V = M$, wobei M das Drehmoment bedeutet, andererseits $c = -G\vartheta$, wobei G den Gleitmodul und ϑ den Drehwinkel darstellt. Das Drehmoment M ist für eine beschränkte Anzahl von Querschnitten (Kreis, Kreisring, Kreissektor, Ellipse, Dreieck, Viereck u. a.) exakt bzw. in guter Approximation für jedes vorgegebene c bestimmt. Ferner hilft man

sich bei einer weiteren Anzahl von Querschnitten damit, daß man sie in Teile von einfacherem Querschnitt zerlegt, deren Drehmomente bekannt sind, und für das Gesamtdrehmoment einfach die Summe der einzelnen Drehmomente verwendet. Dieses Verfahren führt jedoch nur dann zu brauchbaren Resultaten, wenn die für die Zerlegung notwendigen Schnittlinien sehr kurz sind, so daß die Spannungsfläche über derselben näherungsweise gleich Null gesetzt werden kann.

Für alle anderen Querschnitte, z. B. für einen T-Träger mit breiten Armen, oder für ein Rechteck mit abgeschnittenen Ecken liegt noch kein brauchbares Resultat für M vor.

Der soeben beschriebene Versuch mit dem Apparat liefert uns nunmehr auch für solche Querschnitte diese Größe. Daß dabei der umgekehrte Weg eingeschlagen wird und für ein vorgegebenes M die dazugehörige Konstante c berechnet wird, spielt dabei keine Rolle, denn wir brauchen nur c und M mit demselben Faktor zu multiplizieren, um zu jedem Wert von c das richtige Drehmoment M für den betreffenden Querschnitt zu erhalten.

Wie erwähnt, genügen die mit dem Apparat gewonnenen Flächen den entsprechenden Differenzengleichungen nur mit einer von der Ausführung des Apparates abhängenden Genauigkeit. Jedoch lassen sich die gefundenen Resultate durch die rechnerische Durchführung weiterer Transformationen auf jede gewünschte Genauigkeit bringen.

Die folgenden Beispiele werden darüber Aufschluß geben, in welchem Ausmaß die durch den Apparat gefundenen Ordinaten noch verbessert werden können.

Der in Fig. 1 dargestellte Apparat besitzt die Form eines T-Trägers. Er wurde mit den einfachsten Mitteln gebaut, die Fächersysteme bestehen aus zusammengeklebten Hüllen von Zündholzschachteln, als Stempel wurden die auf einem Brett befestigten Zündholzschachteln selbst verwendet und das Ganze wurde zum Zweck einer größeren Stabilität in Holz gekleidet und mit den zur Handhabung notwendigen Griffen versehen. Als Füllmaterial mußte eine etwas gröbere, aber nicht allzu schwere Masse verwendet werden: Bei den durchgeführten Versuchen erwies sich eine mittlere Graupensorte als sehr geeignet.

Das erste Problem, das wir mit diesem Apparat in Angriff nahmen, war die Lösung von $\Delta u = 0$ mit einer unstetigen Randkurve. Diese wurde mit Ausnahme eines kleinen Stückes, auf dem wir sie konstant annahmen, überall gleich 0 gesetzt. Bei der Einfüllung der Ausgangsfläche wurde nur darauf geachtet, daß der Rand die vorgeschriebenen Werte hatte und daß sich die Werte im Innern den Randwerten ungefähr anpaßten. Nach jeder

Transformation wurden die Randwerte immer wieder auf 0 reduziert bzw. durch Nachfüllen auf den betreffenden konstanten Wert gebracht. Nach

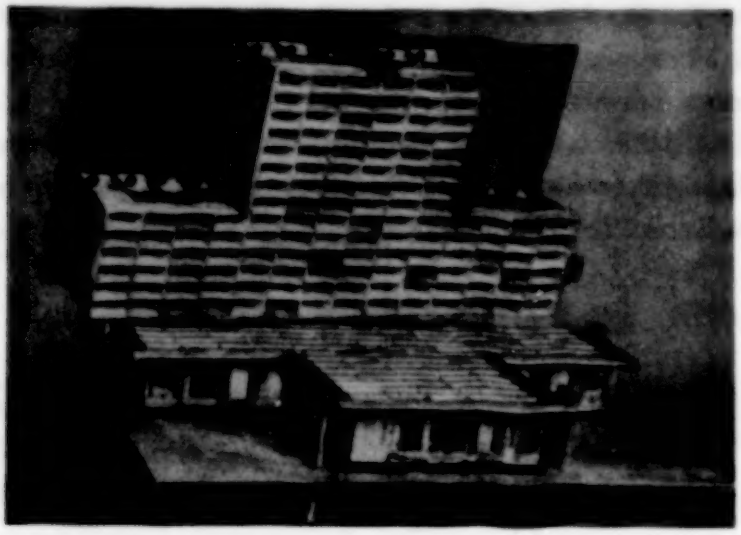


Fig. 1.

Tabelle 2.

0	0	0	0	46	46	46
0	1	4	10	26	31	32
0	2	5	10	17	21	22
0	1	3	6	9	12	14
0	0	0	0	0	6	8
				0	4	5
				0	3	3
				0	2	2
				0	1	1
				0	0	0
				0	0	0
				0	0	0
				0	0	0

18 Versuchen zeigten sich bei weiteren Kippungen keine wesentlichen Änderungen der transformierten Flächen mehr, so daß wir mit dem 20. Versuch abbrechen konnten.

In der Tabelle 2 stellen wir das Resultat nach diesen 20 Versuchen dar, wobei wir wegen der Symmetrie des T-Trägers uns auf die eine Hälfte der Ordinaten beschränken können.

Nunmehr suchten wir das Resultat durch rechnerische Durchführung weiterer Transformationen zu verbessern. Dabei machten wir von der etwas einfacheren Transformation

$$8\,\bar{u}_{n,m} = \begin{vmatrix} & 1 & \\ 1 & 4 & 1 \\ & 1 & \end{vmatrix} u_{n,m}$$

Gebrauch, um auf die übliche Diferenzengleichung

$$\begin{vmatrix} & 1 & \\ 1 & -4 & 1 \\ & 1 & \end{vmatrix} u_{n,m} = 0,$$

Tabelle 3.

0	0	0	0	46	46	46
0	1,45	3,97	9,79	25,84	31,21	32,54
0	1,82	4,50	9,03	16,08	20,39	21,76
0	1,19	2,79	5,18	8,46	12,12	13,47
0	0	0	0	0	5,78	7,47
				0	3,13	4,27
				0	1,88	2,61
				0	1,15	1,60
				0	0,62	0,86
				0	0,24	0,33
				0	0,05	0,07
				0	0	0,01
				0	0	0

Tabelle 4.

−0,01	−0,14	−0,32	−0,28	−0,07	+0,02
−0,14	−0,39	−0,57	−0,60	−0,39	−0,25
−0,15	−0,29	−0,44	−0,46	−0,38	−0,41
				−0,40	−0,58
				−0,59	−0,74
				−0,63	−0,81
				−0,50	−0,63
				−0,23	−0,27
				+0,04	+0,09
				+0,11	+0,16
				+0,06	+0,03

für die die mit dem Apparat gewonnene Fläche auch eine, wenn auch etwas gröbere Annäherung darstellt, zu kommen.

Nach sechs solchen Transformationen gelangten wir zu den in Tabelle 3 dargestellten Werten. In Tabelle 4 sind dazu die Größen $\begin{vmatrix} & 1 & \\ 1 & -4 & 1 \\ & 1 & \end{vmatrix} u_{n,m}$ angegeben. Ihre Abweichungen von 0 betragen in keinem Falle mehr als die Einheit.

Nach weiteren sechs Transformationen ergaben sich die Werte von Tabelle 5. Die durch eine weitere Transformation entstehenden Ordinaten unterscheiden sich von diesen um weniger als 0,05. Die in Tabelle 5 stehenden Größen $\begin{vmatrix} & 1 & \\ 1 & -4 & 1 \\ & 1 & \end{vmatrix} u_{n,m}$ weichen nur mehr um weniger als die halbe Einheit von dem genauen Wert 0 ab.

Denselben Apparat benutzten wir auch zur Auflösung einer Randwertaufgabe der Differentialgleichung $\Delta u = c$. Die Randkurve des T-Trägers

Tabelle 5.

0	0	0	0	46	46	46
0	1,40	3,85	9,60	25,66	31,11	32,48
0	1,72	4,27	8,70	15,75	20,13	21,55
0	1,11	2,62	4,93	8,19	11,83	13,17
0	0	0	0	0	5,51	7,10
				0	2,79	3,82
				0	1,53	2,13
				0	0,87	1,22
				0	0,47	0,68
				0	0,24	0,33
				0	0,10	0,14
				0	0,03	0,05
				0	0	0

Tabelle 6.

-0,03	-0,13	-0,19	-0,18	-0,17	-0,15
-0,10	-0,19	-0,25	-0,32	-0,28	-0,29
-0,10	-0,17	-0,21	-0,25	-0,32	-0,37
				-0,32	-0,39
				-0,30	-0,47
				-0,33	-0,42
				-0,26	-0,33
				-0,09	-0,23
				-0,06	-0,02
				+0,01	+0,02
				+0,03	0,00

sollte überall 0 betragen. Wir suchten also das *Drehmoment* der *Torsion* für einen *T-Träger* zu ermitteln.

Zuerst wurden die mittleren Fächer des Apparates vollgefüllt und nur der Rand frei gelassen. Nach jedem Versuch wurde wiederum der Rand richtiggestellt und das ganze in die Randfächer gefallene Material gleichmäßig auf die mittleren Fächer verteilt, so daß der Gesamtinhalt konstant blieb. Mit dem 24. Versuch wurde abgebrochen, da weitere Versuche bei der Genauigkeit des Apparates keine Änderung der Fläche mehr ergaben. Die herausgefallene Menge war bereits viel früher konstant. Als Endresultat ergab sich folgende Fläche (Tabelle 7):

Tabelle 7.

0	0	0	0	0	0	0
0	8	11	13	15	17	18
0	10	15	18	21	25	27
0	8	12	14	18	26	29
0	0	0	0	0	20	26
				0	17	23
				0	15	20
				0	14	18
				0	13	17
				0	12	16
				0	11	14
				0	7	9
				0	0	0

Nun wurde das Verfahren in derselben Weise wie bei dem ersten Beispiel rechnerisch weitergeführt. Nach zwölf Transformationen gelangten wir schließlich zu den in Tabelle 8 dargestellten Ordinaten, wozu in Tabelle 9 für jeden einzelnen Wert $u_{n,m}$ die Konstante c angegeben wird. Auch hier waren wir mit dieser Transformation so weit gekommen, daß die nächstfolgende Transformation die einzelnen Ordinaten um höchstens 0,05 geändert hätte.

Die zuletzt in die Randfächer gefallene Menge betrug 65,72, die Anzahl der mittleren Ordinaten war 57; für die Konstante folgte also

$$c = -\frac{8R}{N} = -9{,}57.$$

Andererseits ergab sich als Mittel der in Tabelle 9 dargestellten Werte ebenfalls genau — 9,57. Das zu dieser Konstante gehörige Drehmoment beträgt das Doppelte der Summe der sämtlichen in Tabelle 8 stehenden Ordinaten.

Es ist demnach 1791,22.

Das Verhältnis $\frac{M}{G\vartheta}$ beträgt also für den vorliegenden Querschnitt rund 187.

Tabelle 8.

0	0	0	0	0	0	0
0	7,81	11,61	13,77	15,37	16,72	17,26
0	10,14	15,39	18,60	21,41	24,58	25,90
0	7,86	11,77	14,35	17,49	24,49	27,25
0	0	0	0	0	18,69	24,08
				0	16,30	21,63
				0	15,07	20,12
				0	14,29	19,04
				0	13,61	18,09
				0	12,70	16,80
				0	11,03	14,48
				0	7,56	9,74
				0	0	0

Tabelle 9.

-9,49	-9,47	-9,50	-9,58	-9,67	-9,70
-9,50	-9,44	-9,48	-9,60	-9,80	-9,93
-9,53	-9,48	-9,54	-9,71	-9,95	-10,04
				-9,89	-10,06
				-9,81	-9,72
				-9,57	-9,67
				-9,44	-9,37
				-9,36	-9,30
				-9,36	-9,23
				-9,38	-9,32
				-9,47	-9,36

Es darf bei der Beurteilung der Genauigkeit der Resultate nicht außer acht gelassen werden, daß die vorliegende Apparatur mit ganz primitiven Mitteln gebaut worden ist. Mit einem präzis gebauten Apparat mit längeren Fächern wird es ohne weiteres möglich sein, zu einer Genauigkeit zu kommen, die die hier durch die ergänzende Rechnung erzielte noch wesentlich übertrifft.

In der Herstellung des Apparates hat mich Herr Dr. Münzner, Assistent am Institut für mathematische Statistik, Fräulein Mampe und Fräulein Rothenbach unterstützt. Herr Dr. Münzner hat die Versuche durchgeführt und berechnet. Ich möchte allen Genannten für ihre Mitarbeit meinen Dank aussprechen.

Bemerkungen zu den Arbeiten von R. Nestle und K. Schäfer[1]): „Verdampfungserscheinungen an Quecksilbertröpfchen und ihr Einfluß auf die Messung des elektrischen Elementarquantums".

Von **A. Lustig** und **M. Reiss** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Oktober 1932.)

In den beiden genannten Arbeiten werden Ladungsmessungen an Hg-Teilchen nach der Ehrenhaftschen Methode durchgeführt. Die Verfasser behaupten, Ladungsunterschreitungen nur an stabilen Probekörpern gefunden zu haben, während sie an verdampfenden Teilchen nur ganzzahlige Vielfache des Elektronenwertes gemessen hätten. Es werden die methodischen Mängel dieser Arbeiten besprochen und es wird gezeigt, daß die an verdampfenden Teilchen gefundenen Ladungswerte keine ausgezeichneten Werte darstellen, sondern von 17,3 bis $32{,}1 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. ziemlich gleichförmig verteilt sind. Weiter wird darauf hingewiesen, daß in einer Arbeit von R. Sanzenbacher, die dasselbe Thema behandelt, Ladungsunterschreitungen auch an verdampfenden Probekörpern gefunden wurden.

In den beiden oben zitierten Arbeiten glauben die Autoren den Nachweis erbracht zu haben, daß Unterschreitungen des sogenannten Elementarquantums der Elektrizität nur bei solchen Quecksilberteilchen gemessen werden, die nicht verdampfen (sogenannte stabile Teilchen). Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei solchen Teilchen die Oberfläche nicht aus reinem Quecksilber, sondern aus einer Quecksilberverbindung bestehe. Alle verdampfenden Teilchen dagegen ergäben nach Angabe der Autoren Ladungen von der Größe des Elementarquantums bzw. eines ganzzahligen Vielfachen desselben.

Die Ehrenhaftsche Methode der Ladungsbestimmung an einem einzelnen mikroskopischen oder submikroskopischen Teilchen besteht bekanntlich darin[2]), daß man eine Anzahl von Fallzeiten und Steigzeiten

[1]) Rudolf Nestle, ZS. f. Phys. **77**, 174, 1932; Karl Schäfer, ebenda S. 198.

[2]) F. Ehrenhaft, Wiener Anz. 21. April 1910, Nr. X; Wiener Ber. **119** [2a], 815, 1910.

im elektrischen Felde mißt und dann durch Mittelung die Fall- bzw. die Steiggeschwindigkeit berechnet. Bei Kenntnis des für das betreffende Teilchen geltenden Widerstandsgesetzes gelingt es dann, bei bekannter Dichte aus der Fallgeschwindigkeit die Größe und damit die Ladung des Probekörpers zu bestimmen. Eine genaue Bestimmung der Fallgeschwindigkeit eines verdampfenden Teilchens ist natürlich nicht möglich, weil das Teilchen kontinuierlich an Masse verliert. Daher kann man, wie die Autoren richtig bemerken, die Fallgeschwindigkeit des Probekörpers zu einer bestimmten Zeit nur aus einer einzigen Zeit bestimmen. Es ist klar, daß mit Rücksicht auf die Brownsche Bewegung einer derartigen Radien- und Ladungsbestimmung keine große Genauigkeit zuzuschreiben ist.

Ein einwandfreier Weg zur Bestimmung der Größe von massenkonstanten Teilchen wurde jüngst von F. Ehrenhaft dargelegt[1]). Hier wird bei ein und demselben Probekörper die Fallgeschwindigkeit bei verschiedenen Gasdrucken bestimmt und insbesondere bis in das Gebiet hohen Gasdruckes (etwa 20 Atm.) vorgedrungen, wo das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge zum Partikelradius schon sehr klein ist, so daß bereits die Anwendung des Stokesschen Gesetzes gestattet ist. Gleichzeitig wird ein Kriterium für die mechanische Gleichartigkeit der Probekörper (gleiche mittlere Dichte) angegeben, das von jeder Annahme über die elektrische Ladung unabhängig ist.

Nestle und Schäfer hingegen bestimmen die Größe der Teilchen, da sie in einem Gebiet arbeiten, wo $l \sim a$ ist, mit Hilfe des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes bzw. eines exponentiellen Gesetzes von der Knudsen-Weberschen Form. Die Wahl der Konstanten treffen sie so, daß die an den verdampfenden Teilchen sich ergebenden Ladungen dem Elektronenwerte oder dessen Vielfachen nahekommen. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß die Wahl des A nur bei kleinen Teilchen einen merklichen Einfluß auf die aus dem Widerstandsgesetz errechnete Radiengröße und Ladung hat.

Da Nestle und Schäfer keine numerischen Werte für die so erhaltenen Ladungen angeben, müssen dieselben aus den graphischen Darstellungen entnommen werden. Die folgende Tabelle, welche die Ladungen der drei von Schäfer in Fig. 8a, 8b und 10, S. 214 als Beispiele angegebenen Teilchen enthält, zeigt aber, daß von 17,3 bis $32{,}1 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. das ganze Ladungsintervall ohne größere Lücke bedeckt ist. Anschaulich zeigt

[1]) F. Ehrenhaft, Congrès international d'électricité Paris 1932, 1ère section Nr. 0—C; Phys. ZS. **33**, 673, 1932.

dies auch eine graphische Darstellung, in der die Ladungen durch Punkte bezeichnet sind. Auf Grund einer derartigen Statistik zu behaupten, nur Multipla eines konstanten Elementarquantums gefunden zu haben, scheint wohl gewagt.

Die beiden Untersuchungen bilden eine Fortsetzung einer Arbeit von R. Sanzenbacher[1]) (Ladungsmessungen an verdampfenden Nebelteilchen), deren Resultate im wesentlichen, insbesondere was die Ladungsfrage anlangt, mit denen der beiden obengenannten Arbeiten übereinstimmen.

Tabelle der Ladungswerte (10^{-10} elst. Einh.) der Teilchen dargestellt in

Fig. 8a	Fig. 8a	Fig. 8b	Fig. 10	Fig. 10
20,3	25,1	13,9	30,7	27,3
18,6	25,0	14,7	31,4	28,7
17,3	28,0	24,2	31,9	28,5
19,1	26,4	24,6	32,1	27,9
19,1	25,8	23,0	24,2	27,9
19,3	20,7		21,9	26,6
20,0	21,0		27,5	
19,2	20,7		28,5	
20,7	21,8		29,5	

Fig. 1.

Immerhin ergeben sich einige bedeutsame Diskrepanzen. Es ist z. B. merkwürdig, daß die Verdampfungskurven bei Sanzenbacher eine wesentlich andere Form haben wie bei Nestle und Schäfer. Die Tendenz der Arbeiten geht dahin, nachzuweisen, daß alle verdampfenden Teilchen Elektronen als Ladungen ergeben, während die Mehrzahl der stabilen Teilchen Unterschreitungen zeigt. Man darf aber an der Tatsache nicht vorbeigehen, daß, wie Sanzenbacher selbst bemerkt, in einem Falle ein verdampfendes Hg-Teilchen in Kohlensäure eine allmähliche Abnahme der Ladung bis auf $2{,}6 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. zeigte. Weiter findet Sanzenbacher bei der Hälfte der untersuchten Teilchen in Wasserstoff, obwohl sie Verdampfungserscheinungen zeigten, Unterschreitungen.

Bei einer für die gesamte physikalische Erkenntnis so fundamentalen Frage, wie der Existenz oder Nichtexistenz von Ladungen kleiner als das Elektron, ist es wohl unzulässig, die Schlüsse auf derartige Messungen

[1]) Richard Sanzenbacher, ZS. f. Phys. **39**, 251, 1926.

aufzubauen, denen von vornherein infolge ihrer beschränkten Genauigkeit keine bindende Beweiskraft zukommen kann. Insbesondere ist es nicht gestattet, aus Beobachtungen an *einem* Material Schlüsse zu ziehen auf die Ergebnisse von Untersuchungen an anderen Materialien (z. B. Edelmetallen, die bei hohem Druck untersucht wurden)[1]), zumal da, wie aus obigem hervorgehen dürfte, die Schlüsse, die aus den Quecksilberbeobachtungen von den beiden Autoren gezogen wurden, keineswegs zwingend sind.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

[1]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS., l. c.

Berichtigung zu meiner Note über die Wentzel-Brillouinsche Eigenwertberechnung [1]).

Von **E. Fues** in Hannover.

(Eingegangen am 3. November 1932.)

Durch die Arbeit von J. L. Dunham[2]) bin ich darauf aufmerksam geworden, daß meine „Begründung" des Wentzel-Brillouinschen Verfahrens einen Fehler enthält: Die Zusammenhangsverhältnisse zwischen den Potenzreihen y und Y bzw. Ψ sind nicht richtig dargestellt. Der Grundgedanke bleibt allerdings bestehen, daß die Randbedingungen die Eigenwertauslese besorgen. [Nur tritt an Stelle der üblichen Frage: „Für welchen Wert des Eigenwertparameters erfüllt die stehende Schwingung die Randbedingungen" die gleichwertige: „für welches W kann diejenige Potenzreihe y (bei Dunham y_b), welche die Randbedingungen erfüllt, in beiden Außenbereichen dieselbe stehende Schwingung darstellen".] Näher darauf einzugehen, erübrigt sich.

[1]) ZS. f. Phys. **78**, 580, 1932.
[2]) J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 713, 1932.

Nachtrag

zur Arbeit: Das Elektronenmikroskop [1]).

Von M. Knoll und E. Ruska.

In Anmerkung 2, S. 326, unserer obengenannten Arbeit ist versehentlich der Hinweis unterblieben, daß die von Herrn Dr. Knoblauch durchgeführten Messungen des Beschleunigungsfeldes des Elektronenmikroskops im Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin (Geheimrat Orlich) ausgeführt worden sind.

[1]) ZS. f. Phys. **78**, 318, 1932.

Berichtigung

zur Arbeit: W. Gerlach und W. Schütz, Untersuchungen an Radiometern. IV[1]).

(Eingegangen am 11. November 1932.)

In der genannten Arbeit hatten wir gezeigt, daß die Epsteinsche Formel für den Radiometereffekt im Gebiet $1/p = 0$ bis 10 durch absolute Messungen in Luft nahe bestätigt wird: daß im Wasserstoff im gleichen $1/p$-Gebiet zwar systematische Abweichungen vorhanden sind, welche jedoch durch unberücksichtigbare Einflüsse verständlich sind. Weiterhin hatten wir (S. 45) diskutiert, daß diese Aussagen auch für die Theorie von Th. Sexl gelten, mit der Einschränkung, daß der Grad der Übereinstimmung durch einen in beiden Theorien verschiedenen Zahlenfaktor bedingt ist (Epstein 2,67, Sexl 2,10). Herr Sexl macht uns darauf aufmerksam, daß seine Formel und diejenige Epsteins identisch sind, wenn man folgendes berücksichtigt:

1. Epstein setzt $n = 0$ (n = Anzahl der inneren Freiheitsgrade der Gasmoleküle), Sexl $n \neq 0$ (z. B. $n = 2$ für obigen Zahlenfaktor 2,10).

2. Epstein setzt für die Reibungskonstante nach Clausius $\mu = {}^1/_3 \varrho \cdot \bar{c} \cdot \lambda$, Sexl nach Boltzmann $\mu = 0{,}3502\, \varrho \bar{c}\, \lambda$.

Unsere Diskussion über die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie gilt daher in gleicher Weise für die Theorie von Th. Sexl wie für die Theorie von P. S. Epstein.

München, Physikalisches Institut der Universität, November 1932.

[1]) ZS. f. Phys. **78**, 43, 1932.

Berichtigung

zu der Arbeit von G. Hertz: Ein Verfahren zur Trennung von gasförmigen Isotopengemischen und seine Anwendung auf die Isotopen des Neons[1]).

1. Auf den S. 114 und 115 sind zwei Photogramme vertauscht worden, so daß die Figuren mit dem Text und den Unterschriften nicht zusammenpassen. Tatsächlich zeigt das rechte Photogramm der Fig. 6 das Massenspektrum von normalem Neon. Dagegen ist das als Fig. 7 abgedruckte Massenspektrum das eines bei einmaliger Anwendung des Trennungsverfahrens als schwerere Fraktion erhaltenen Gemisches, welches die beiden Isotopen in annähernd gleicher Menge enthält.

2. Auf S. 118 ist als letztes Wort der 19. Zeile von oben das Wort „schwereren" durch „leichteren" zu ersetzen.

[1]) ZS. f. Phys. **79**, 108–121, 1932.

Beziehungen der empirischen Atom- und Ionenradien zu der Thomas-Fermischen Ladungsverteilung im Atom.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1932.).

Es wird versucht, den Gang der empirischen Atom- und Ionenradien mit der Kernladungszahl Z innerhalb vertikaler Reihen im periodischen System, wie z. B. Li, Na, K, Rb, Cs, aber auch Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ usw. mit der Ladungsverteilung in Beziehung zu setzen, die nach Thomas-Fermi in den Atomen und Ionen herrscht. Es zeigt sich, daß man mit großer Annäherung den richtigen Gang erhält, wenn man den Wirkungsradius als den Radius einer Kugel definiert, *außerhalb* deren die Thomas-Fermische Ladungsverteilung eine *konstante*, von Z unabhängige Ladung ergibt. Diese Ladung erweist sich für die verschiedenen berechneten Reihen etwas verschieden, ist aber jedesmal von der Größenordnung von *einem* Elektron.

1. Einleitung. Die Ladungsverteilung, die Thomas[1]) und Fermi[2]) auf Grund der Statistik eines entarteten Elektronengases für Atome errechnet haben, ergibt bekanntlich für das *neutrale Atom* eine Ladungswolke, die sich bis ins Unendliche erstreckt, für das *positive* Ion[3])[4]) dagegen (das negative Ion läßt sich nach der Thomas-Fermischen Methode nicht behandeln) eine endlich begrenzte Ladungswolke. Sommerfeld[5]) hat gezeigt, daß der Radius dieser Ladungswolke, in erster Näherung *unabhängig* von der Kernladungszahl Z, sich z. B. für einfach geladene Ionen zu 4,6 Å ergibt.

Weder im Fall der Atome noch in dem der Ionen läßt das Ergebnis eine Beziehung zu den *empirischen* Wirkungsradien erkennen, die aus den Gitterabständen der Kristalle erschlossen werden (als Radien von Kugeln, die in dichtester Kugelpackung das betreffende Gitter bilden würden) und z. B. von Goldschmidt[6]) weitgehend zusammengestellt worden sind.

Im Fall der Atome, bei einer unendlich ausgedehnten Ladungswolke, weiß man überhaupt zunächst nicht, wie man einen Wirkungsradius definieren soll. Im Fall der Ionen liefert zwar die Theorie einen definierten „Ionenradius", der aber mit 4,6 Å erstens viel zu groß ist (die Radien der Alkaliionen bewegen sich z. B. zwischen 0,8 und 1,6 Å), und zweitens

[1]) L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542, 1926.
[2]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928; Leipziger Vorträge 1928 (Hirzel).
[3]) E. B. Baker, Phys. Rev. **36**, 360, 1930.
[4]) E. Fermi, Cim. (N. S.) **8**, 7, 1931.
[5]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932.
[6]) V. M. Goldschmidt, Die Gesetze der Kristallochemie, Oslo 1926.

infolge seiner Unabhängigkeit von Z den empirischen Ionenradien nicht gerecht wird, die ja in vertikalen Reihen des periodischen Systems, wie z. B. Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ oder Be^{++}, Mg^{++}, Co^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, eine ziemlich regelmäßige *Zunahme* mit Z zeigen.

Betrachten wir zunächst den Fall des neutralen Atoms. In einer unendlich ausgedehnten, kugelsymmetrischen Ladungswolke können wir auf zweierlei Art versuchen, einen „charakteristischen Radius" in einfacher Weise zu definieren.

Entweder (Definition I) wir definieren ihn als Radius einer Kugel, außerhalb deren die gegebene Ladungsverteilung einen bestimmten von Z unabhängigen *Bruchteil* α der Gesamtladung Ze ergibt.

Oder (Definition II) wir definieren ihn als Radius einer Kugel, außerhalb deren nach der gegebenen Ladungsverteilung eine bestimmte, von Z unabhängige *absolute Ladung* ne liegt. (Die Zahl n braucht natürlich nicht ganzzahlig zu sein, da wir ja das Bild einer kontinuierlichen Ladungswolke gebrauchen.)

Daß ein charakteristischer Radius nach Definition I *keine* Parallele zu den empirischen Wirkungsradien erlaubt, zeigt eine ganz einfache Rechnung (wobei gleich die vollständige Serie der Grundformeln auch für die späteren Rechnungen zusammengestellt sein möge).

Die Differentialgleichung des Thomas-Fermischen Atoms lautet:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = x^{-1/2}\varphi^{3/2} \tag{1}$$

und gilt sowohl für das neutrale Atom wie für das Ion.

Für das neutrale Atom sind die Randbedingungen:

$$\left.\begin{aligned} \varphi(0) &= 1, \\ \varphi(\infty) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$[\varphi'(\infty) = 0$ ist dann von selbst erfüllt].

Die Lösung sei hier $\varphi_1(x)$.

Für ein Ion vom Ionisationsgrad σ (σ ist die Anzahl der zur Neutralisation fehlenden Elektronen) sind die Randbedingungen

$$\left.\begin{aligned} \varphi(0) &= 1, \\ \varphi(x_0) &= 0, \\ x_0\,\varphi'(x_0) &= -\frac{\sigma}{Z}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wodurch der „Gesamtradius" x_0 des Ions mitbestimmt ist. Die Lösung hat hier die Form

$$\varphi_2\left(x, \frac{\sigma}{Z}\right).$$

Die physikalische Bedeutung der Größen ist folgende: x ist eine reduzierte Variable für den Abstand r irgendeines Punktes der Ladungswolke von ihrem Mittelpunkt, und zwar ist:

$$r = \mu x, \tag{4}$$

wo

$$\mu = a \sqrt[3]{\frac{9\pi^2}{128\,Z}} \tag{5}$$

ist (a Wasserstoffradius). Numerisch gilt also:

$$\mu = 0{,}471 \cdot 10^{-8}\, Z^{-1/3}. \tag{6}$$

Die Ladungsdichte ϱ an irgendeiner Stelle ist:

$$\varrho = \frac{eZ}{4\pi\mu^3}\left(\frac{\varphi}{x}\right)^{3/2}. \tag{7}$$

Die Gleichungen (4) bis (7) gelten sowohl für das neutrale Atom wie für das Ion, weshalb der Index bei φ weggelassen wurde.

Der Ausdruck für das Potential V ist in beiden Fällen etwas verschieden, und zwar gilt für das neutrale Atom:

$$V = \frac{eZ}{\mu}\frac{\varphi_1}{x}, \tag{8}$$

für das Ion:

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } x < x_0\text{:}\quad V = \frac{eZ}{\mu}\frac{\varphi_2}{x} + \frac{e\sigma}{\mu x_0}, \\ &\text{für } x > x_0\text{:}\quad V = \frac{e\sigma}{\mu x}, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wo x_0 durch (3) bestimmt ist.

Für das neutrale Atom ergibt sich nun die Ladung *außerhalb einer Kugel vom Radius* r (mit der Definition $\bar{x} = \bar{r}/\mu$):

$$Q_{\bar{r}}^{\infty} = \int_{\bar{r}}^{\infty} \varrho\, 4\pi r^2\, dr.$$

Mit (7) und (4):

$$Q_{\bar{r}}^{\infty} = eZ \int_{\bar{x}}^{\infty} x^{1/2}\varphi_1^{3/2}\, dx. \tag{10}$$

Sollte dies nach Definition I ein fester Bruchteil α der Gesamtladung eZ sein, so erhielte man für x die Bestimmungsgleichung

$$\int_{\bar{x}}^{\infty} x^{1/2}\varphi_1^{3/2}\, dx = \alpha,$$

d. h. $\bar{x}$ würde, da in φ_1 die Größe Z nicht vorkommt, eine reine Funktion von α, unabhängig von Z. Das bedeutete aber wegen (4) und (5), daß $\bar{r}$ mit $Z^{-1/3}$ ginge. Ein so definierter charakteristischer Radius würde also mit wachsendem Z *abnehmen*, während die empirischen Wirkungsradien *zunehmen*. Eine Parallele ist daher nicht möglich, und es bleibt nur übrig, die Definition II zu untersuchen. Dies erfordert eine etwas umständlichere Rechnung, die im folgenden getrennt für das neutrale Atom und für das Ion durchgeführt werden soll.

2. *Das neutrale Atom.* Definieren wir nach der Definition II einen charakteristischen Radius $\bar{r}$ bzw. $\bar{x}$, so liefert die Grundgleichung (10):

$$eZ\int_{\bar{x}}^{\infty} x^{1/2}\,\varphi_1^{3/2}\,dx = en,$$

d. h. als Bestimmungsgleichung von x kommt:

$$\int_{\bar{x}}^{\infty} x^{1/2}\,\varphi_1^{3/2}\,dx = \frac{n}{Z}. \tag{11}$$

Die Abhängigkeit des $\bar{x}$ von Z läßt sich hieraus nicht ohne weiteres ablesen, sondern muß durch numerische Auswertung gewonnen werden. Wir formen zunächst mit Hilfe der Differentialgleichung (1) das Integral etwas um. Es wird:

$$\int x^{1/2}\,\varphi_1^{3/2}\,dx = \int x\frac{d^2\varphi_1}{dx^2}\,dx = x\frac{d\varphi_1}{dx} - \varphi_1. \tag{12}$$

Damit wird (11) mit Benutzung von (2)

$$\varphi_1(\bar{x}) - \bar{x}\left(\frac{d\varphi_1}{dx}\right)_{x=\bar{x}} = \frac{n}{Z}. \tag{13}$$

Man braucht also nur die Funktion φ_1 und deren erste Ableitung an der Stelle $\bar{x}$, und da diese Stelle, wie nachher sich herausstellen wird, schon ziemlich weit außen im Atom liegt, kann man für φ_1 eine asymptotische Näherung für große x benutzen. Eine solche, die übrigens bis zu ziemlich kleinen x-Werten noch recht gut stimmt, ist von Sommerfeld[1]) angegeben worden und lautet:

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1 &= (1+z)^{-\frac{\lambda_1}{2}}\\ z &= 12^{-\frac{2}{3}\lambda}\,x^{\lambda}.\end{aligned}\right| \tag{14}$$

mit

Dabei sind λ_1 und $(-\lambda)$ die Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$\alpha^2 - 7\alpha - 6 = 0,$$

[1]) A. Sommerfeld, l. c.

und zwar speziell:

$$\left.\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{\sqrt{73}+7}{2} = 7{,}772,\\ \lambda &= \frac{\sqrt{73}-7}{2} = 0{,}772.\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Mit der neu eingeführten Größe [analog zu (14)]

$$\bar{z} = 12^{-\frac{2}{3}\lambda}\,\bar{x}^{\lambda} \tag{16}$$

erhält man aus (13) durch Einsetzen der Sommerfeldschen Näherung (14) die Gleichung:

$$\frac{1+4\bar{z}}{(1+\bar{z})^{\frac{\lambda_1}{2}+1}} = \frac{n}{Z}, \tag{17}$$

die bei gegebenem n auf graphischem oder numerischem Wege die Auffindung der Abhängigkeit $\bar{z}\,(Z)$ oder mittels (16) auch $\bar{x}\,(Z)$ und endlich mittels (4) und (6) $\bar{r}\,(Z)$ gestattet.

Die Auswertung habe ich graphisch durchgeführt, was für den vorliegenden Zweck genügende Genauigkeit liefert. Die noch verfügbare Größe n ist jeweils dem *zweiten* Element der betreffenden Reihe angepaßt. (Das *erste* hat ein so niederes Z, daß man die Gültigkeit irgendwelcher Ergebnisse, die aus einer statistischen Methode gewonnen sind, überhaupt nicht erwarten darf. Bei den schwersten Elementen sind die empirischen Daten zu unsicher.)

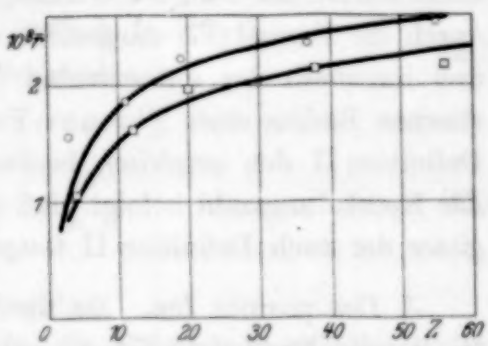


Fig. 1. Wirkungsradien der Alkali- und Erdalkaliatome.

Man muß für die Reihen der Alkalien $n = 0{,}90$, für die Reihe der Erdalkalien $n = 1{,}16$ wählen, um für Na bzw. Mg den empirischen r-Wert zu erhalten. Die Resultate der Auswertung sind in Tabelle 1 und 2 gegeben und in Fig. 1 graphisch aufgetragen. Die ausgezogenen Kurven sind dabei

Tabelle 1. $n = 0{,}90$.

	Z	$\bar{z}$	$10^8\,\bar{r}_{\text{Formel}}$	$10^8\,\bar{r}_{\text{exp.}}$	Δ
Li	3	0,67	1,02	1,56	— 33 %
Na	11	1,48	1,86	1,86	—
K	19	1,90	2,12	2,23	— 5
Rb	37	2,50	2,42	2,36	+ 2½
Cs	55	2,90	2,58	2,55	+ 1

Tabelle 2. $n = 1{,}16$.

	Z	z	$10^8\,\bar{r}_{\text{Formel}}$	$10^8\,\bar{r}_{\text{exp.}}$	Δ
Be	4	0,69	0,96	1,05	− 9 %
Mg	12	1,36	1,62	1,62	–
Ca	20	1,74	1,87	1,97	− 5
Sr	38	2,28	2,13	2,13	0
Ba	56	2,67	2,30	2,17	+ 6

durch Gleichung (17) gegeben; die Punkte sind die empirischen Wirkungsradien, und zwar die runden für die Alkalien, die viereckigen für die Erdalkalien.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die aus (17) bestimmten Radien als $\bar{r}_{\text{Formel}}$ und in der nächsten Spalte als $\bar{r}_{\text{exp.}}$ die empirischen Wirkungsradien nach der Zusammenstellung von Goldschmidt[1]). Die Wirkungsradien von Sr und Ba, die bei dieser Zusammenstellung noch nicht bekannt waren, sind einer Arbeit von Ebert und Hartmann[2]) entnommen. Es ist zu erkennen, daß außer bei Li und Be, deren Herausfallen durch ihr niedriges Z erklärlich ist, der Gang der Wirkungsradien mit Z innerhalb weniger Prozente durch die Formel (17) dargestellt wird. Es ist als Resultat festzustellen, daß innerhalb der untersuchten Reihen eine Definition des charakteristischen Radius einer Thomas-Fermischen Ladungswolke nach Art der Definition II den empirisch beobachteten Gang der Wirkungsradien mit der Kernladungszahl befolgt, daß also für den Zusammenbau im Kristallgitter der nach Definition II festgelegte Radius maßgebend ist.

3. Das positive Ion. Da die Definition II beim neutralen Atom befriedigende Ergebnisse liefert, während andererseits die „Gesamtradien", die für die Ionen aus der Thomas-Fermischen Theorie folgen, als Unterlage für die empirischen Wirkungsradien unbrauchbar sind, ist es naheliegend, auch auf die *Ionen* die Definition II versuchsweise anzuwenden, d. h. denjenigen Radius auszurechnen, der eine Kugel bestimmt, außerhalb deren eine in einer Vertikalreihe des periodischen Systems von Z unabhängige Ladung ne sitzt. Diese Definition ist allerdings beim Ion für $n = 0$ mit der Definition des „Gesamtradius" identisch; trotzdem ist es denkbar, daß sie für von Null verschiedenes n die richtige Z-Abhängigkeit liefert. Die Rechnung ist völlig analog derjenigen beim neutralen Atom; nur werden die Formeln etwas komplizierter.

[1]) V. M. Goldschmidt, l. c.
[2]) F. Ebert u. H. Hartmann, ZS. f. anorg. Chem. **179**, 418, 1929.

Die Ladung außerhalb einer Kugel vom Radius $\bar{r}$ wird an Stelle von (10) (unter $\bar{r}_0$, $\bar{x}_0$, $\bar{z}_0$ sind die „Gesamtradien" in den verschiedenen Maßsystemen verstanden):

$$\left.\begin{aligned} Q_{\bar{r}}^{r_0} &= \int_{\bar{r}}^{r_0} \varrho\, 4\pi r^2\, dr, \\ &= e\,Z \int_{\bar{x}}^{x_0} x^{1/2} \varphi_2^{3/2}\, dx. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Mit Hilfe der Umformung (12) (nur mit dem Index 2 statt 1) wird unter Berücksichtigung von (3) die Bestimmungsgleichung für den der Definition II entsprechenden Radius $\bar{r}$ bzw. $\bar{x}$:

$$\varphi_2(\bar{x}) - \bar{x}\left(\frac{d\varphi_2}{dx}\right)_{x=\bar{x}} = \frac{n+\sigma}{Z}. \tag{19}$$

Wir benutzen jetzt die von Sommerfeld[1]) angegebene Näherungsformel für φ_2:

$$\varphi_2 = (1+z)^{-\frac{\lambda_1}{2}} \left|1 - \left(\frac{1+z}{1+z_0}\right)^{\lambda_1/\lambda}\right|, \tag{20}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} z &= 12^{-2/3\lambda}\, x^{\lambda}, \\ z_0 &= 12^{-2/3\lambda}\, x^{\lambda} \end{aligned}\right| \tag{21}$$

ist und z_0 sich aus der Gleichung

$$\frac{z_0}{(1+z_0)^{\frac{\lambda_1}{2}+1}} = \frac{\sigma}{\lambda_1 Z} \tag{22}$$

bestimmt. λ und λ_1 sind durch (15) gegeben.

Das Einsetzen dieser Näherung in die Bestimmungsgleichung (19) liefert nach einigen Umformungen:

$$\frac{1+4\bar{z}}{(1+\bar{z})^{\frac{\lambda_1}{2}+1}} \left|1 + \left(\frac{\lambda_1 \bar{z}}{1+4\bar{z}} - 1\right)\left(\frac{1+\bar{z}}{1+z_0}\right)^{\lambda_1/\lambda}\right| = \frac{n+\sigma}{Z} \tag{23}$$

Ein Vergleich dieser Gleichung mit der Gleichung (17), die die entsprechende Bedeutung für das neutrale Atom hatte, zeigt, daß sich (23) von (17) nur auf der linken Seite durch die geschweifte Klammer, auf der rechten Seite dadurch unterscheidet, daß $n+\sigma$ statt n steht. Für $\sigma = 0$ und $z_0 = \infty$ geht ja auch tatsächlich (23) in (17) über.

Die Auswertung der Gleichung (23) führt ähnlich wie bei (17) auf die Abhängigkeit $\bar{z}(Z)$, $\bar{x}(Z)$ und $\bar{r}(Z)$, nur daß diese Abhängigkeit getrennt

[1]) A. Sommerfeld, l. c.

für $\sigma = 1$, $\sigma = 2$ usw. ausgewertet werden muß, da σ ja sowohl auf der rechten Seite von (23) steht, als auch gemäß (22) in dem z_0 in der geschweiften Klammer steckt. Für die Auswertung ist es übrigens sehr bequem, daß diese geschweifte Klammer im ganzen in Betracht kommenden Gebiet nur um wenige Prozente den Wert 1 übersteigt. Für besonders kleine $\bar{z}$ kann sie sogar ein klein wenig unter 1 sinken, was aber an der Art der Näherung liegt, weshalb in diesen Fällen mit dem Wert 1 gerechnet wurde.

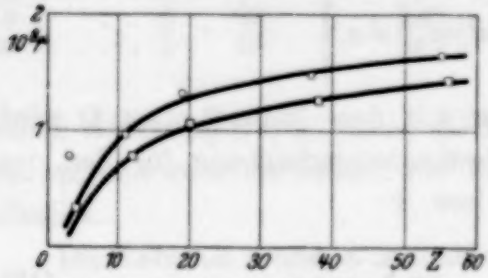


Fig. 2. Wirkungsradien der Alkali- und Erdalkaliionen.

Das n wird wieder dem *zweiten* Element der betreffenden Reihe angepaßt und muß für die Alkaliionen ($\sigma = 1$) zu 1,18, für die Erdalkaliionen ($\sigma = 2$) zu 1,03 gewählt werden, um den empirischen Wirkungsradius für Na^+ bzw. Mg^{++} zu erhalten.

Die Ergebnisse zeigen in analoger Weise wie bei den neutralen Atomen die Tabellen 3 und 4 und die Fig. 2, in der die runden Punkte die Alkaliionen, die viereckigen die Erdalkaliionen darstellen, während die ausgezogenen Kurven die Gleichung (23) in beiden Fällen wiedergeben.

Tabelle 3. $\sigma = 1$. $n = 1{,}18$.

	Z	z	$10^8\,\bar{r}_{\text{Formel}}$	$10^8\,\bar{r}_{\text{exp.}}$	Δ
Li^+	3	0,20	0,22	0,78	— 72 %
Na^+	11	0,90	0,98	0,98	—
K^+	19	1,26	1,25	1,33	— 6
Rb^+	37	1,73	1,51	1,49	+ 1½
Cs^+	55	2,04	1,64	1,65	— ½

Tabelle 4. $\sigma = 2$. $n = 1{,}06$.

	Z	z	$10^8\,\bar{r}_{\text{Formel}}$	$10^8\,\bar{r}_{\text{exp.}}$	Δ
Be^{++} . . .	4	0,18	0,17	0,34	— 50 %
Mg^{++} . . .	12	0,78	0,78	0,78	—
Ca^{++} . . .	20	1,10	1,02	1,06	— 4
Sr^{++} . . .	38	1,53	1,27	1,27	0
Ba^{++} . . .	56	1,83	1,41	1,43	— 1½

Auch hier fallen die Elemente Li und Be heraus. Abgesehen von dem Einwand der niederen Ordnungszahlen ist hier auch die Berechnung nicht ganz korrekt, da für Werte von $\bar{z}$ in der Gegend von 0,2 die Sommerfeld-

schen Formeln keine sehr gute Näherung mehr darstellen. Bei den übrigen Ionen beträgt die Abweichung auch hier wieder nur wenige Prozente. Diese Abweichungen scheinen übrigens in allen vier Reihen fast denselben systematischen Gang zu haben, indem immer das dritte Element der Reihe eine Abweichung von etwa -5% hat, während das vierte und fünfte (mit Ausnahme der Tabelle 4) zu positiven Abweichungen tendiert.

Auch bei den Ionen liefert ein nach Definition II definierter Radius ersichtlich die richtige Abhängigkeit von der Ordnungszahl und erlaubt damit, die empirischen Wirkungsradien zur Thomas-Fermischen Ladungsverteilung in Beziehung zu setzen, was mit den bisher allein bekannten „Gesamtradien" nicht möglich war.

4. Schluß. Der prinzipielle Unterschied, den die Thomas-Fermische Theorie zwischen den neutralen Atomen und den positiven Ionen fordert, indem sie den einen eine unendliche, den anderen eine endliche Ladungswolke zuordnet, und der sicher *nicht* in der Natur der Atome und Ionen liegt, sondern als wesensfremder Zug durch die *Methode* hereinkommt, wird durch die Anwendung der Definition II für Fragen des Wirkungsradius weitgehend überbrückt, weil diese Definition *gleicherweise* auf neutrale Atome wie auf Ionen anwendbar ist.

Besonders bemerkenswert ist noch der Umstand, daß die Zahl n, die immer *einem* Element jeder betrachteten Reihe angepaßt wurde, für alle vier untersuchten Reihen, und zwar gleichermaßen für neutrale Atome wie für Ionen, *sehr in der Nähe der Zahl 1* liegt. Das besagt, daß die in Definition II eingeführte konstante Ladung, die außerhalb der „Wirkungskugel" liegt, in den untersuchten Fällen immer *rund ein Elektron* umfaßt.

Dieses bemerkenswerte Resultat besitzt allerdings keine allgemeine Gültigkeit für *alle* Atome und Ionen. Wendet man nämlich die Definition II auf weitere Elemente an, deren Atomradien empirisch bekannt sind, so muß man für n meist höhere Zahlen wählen, die bei einigen Elementen, z. B. Au, Hg usw., bis etwa 3 gehen. Die meisten Atome geben n-Werte in der Gegend von 2 bis 3. Die n-Werte um 1 herum scheinen auf die Elemente mit besonders großem Atomvolumen beschränkt zu sein.

Auch der regelmäßige Gang der Atomradien mit Z ist ja schon empirisch bei den anderen Elementen lange nicht so schön ausgeprägt, schon deswegen, weil es außer den betrachteten keine so *langen* Reihen chemisch gleichwertiger Elemente mehr gibt. Wenn schon die empirische Regelmäßigkeit fehlt, kann natürlich auch nicht die Gültigkeit der Definition II nachgeprüft werden.

Immerhin gibt es auch bei den übrigen Elementen noch einige Fälle, in denen sich die Definition II offensichtlich bewährt. So liefert die Definition II die richtigen (oder sehr nahe die richtigen) Atomradien für C (Diamant) und Si mit $n = 2{,}05$, für Cu und Ag mit $n = 2{,}65$ (Au fällt heraus), für Zn und Cd mit $n = 2{,}53$ (Hg fällt heraus), für As, Sb und Bi mit $n = 2{,}82$. Doch sind diese Fälle, wie schon betont, nicht so beweisend, da die Reihen immer nur aus zwei oder höchstens drei Elementen bestehen.

Zum Schluß möchte ich besonders darauf hinweisen, daß der eigentliche *Sinn* der Definition II noch dunkel bleibt, daß man nicht angeben kann, *warum* die Gitterabstände sich in den betrachteten Fällen so einregulieren, daß die Wirkungsradien gerade durch eine konstante Ladung außerhalb der Wirkungskugel bestimmt werden. Die ganze Betrachtung ist vielmehr nur die Feststellung einer empirischen Tatsache, die immerhin geeignet ist, zu den vielen schönen Verknüpfungen des Thomas-Fermischen Atommodells mit empirischen Größen eine weitere hinzuzufügen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Gesamtemission heißer Kohlensäure.

Von **Th. Dreisch** in Bonn.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1932.)

Die Strahlung der heißen Kohlensäure wird mit Hilfe eines Ofens gemessen, wobei eine Fälschung des Resultats durch im Strahlengang befindliche kalte Kohlensäure vermieden wird. Das Verschlußfenster des Ofens wird durch eine von Stickstoff durchspülte Vorkammer ersetzt. Die Gesamtemission wird sowohl ihrer Größe als auch ihrer Temperaturabhängigkeit nach untersucht. Es ergibt sich, daß zwischen 300 und 900° C die Gesamtemission 7,41 ± 0,213% derjenigen des schwarzen Körpers beträgt und daß die Zunahme der Emission in dem angegebenen Bereich mit der vierten Potenz des schwarzen Körpers erfolgt.

Wenn auch der Charakter der Emission heißer Kohlensäure als Temperaturstrahlung nicht bezweifelt werden kann, so liegen doch nur relativ wenige experimentelle Bestätigungen dafür vor. Deshalb hat sich die vorliegende Arbeit das Ziel gesetzt, die Emission heißer Kohlensäure sowohl ihrer Stärke als auch ihrer Temperaturabhängigkeit nach zu untersuchen.

Wohl als erster wies Paschen[1]) die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für absorbierende Gase nach. Weiter nahm er bei 4,25 μ eine Isochromate auf, wobei er die Emission der in einem offenen Rohre erhitzten Kohlensäure mit der Strahlung eines berußten Platinbleches verglich. Hierbei zeigte sich, daß eine ausreichende Übereinstimmung vorlag, allerdings lag die Isochromate für Kohlensäure oft erheblich tiefer als die des berußten Bleches (Fig. 1). In der von Paschen gegebenen Figur habe ich Abweichungen bis zu 33% gegen die Kurve des schwarzen Körpers gemessen. Paschen erklärt diese Abweichungen einmal daraus, daß die Schichtdicke von 7 cm nicht ausgereicht habe, um schwarze Strahlung zu erhalten, und dann habe sich wahrscheinlich zwischen der (in einem offenen Rohr erhitzten) Kohlensäure und dem Spektrometer eine Schicht von kalter Kohlensäure befunden, wodurch ein Teil der von der heißen Kohlensäure ausgesandten Strahlung wieder absorbiert worden sei. Paschen faßte die Messungen auch nur als orientierend auf.

Später hat Schmidt[2]) unter günstigeren Bedingungen Isochromaten zwischen 435 und 900° C aufgenommen, und zwar für 2,73 und 2,79 μ.

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. **51**, 1—39, 1894.
[2]) H. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **42**, 415—459, 1913.

Die Kurven fielen praktisch zusammen, so daß Schmidt für beide Wellenlängen gemeinsam nur eine Kurve zeichnete. Da Paschen die Emission selbst aufgetragen hatte, mußte seine Kurve unter der des schwarzen Körpers bleiben, da die Kohlensäurebanden Feinstruktur besitzen und deshalb bei der in der Praxis erreichbaren Auflösung außer Emissionsmaximis auch stets Emissionsminima auf den Spalt fallen. Schmidt dagegen trug den Quotienten Emission durch Absorption auf und erhielt eine Kurve, die die Isochromate des schwarzen Körpers bei etwa 500°

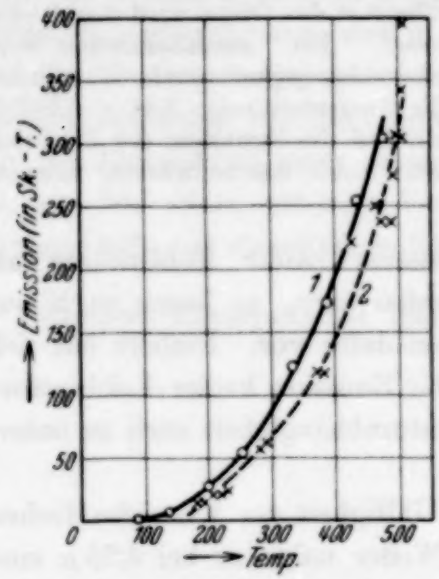


Fig. 1. Isochromate bei 4,25 μ nach Paschen.
(1) Emission eines berußten Bleches,
(2) Emission der Kohlensäure.

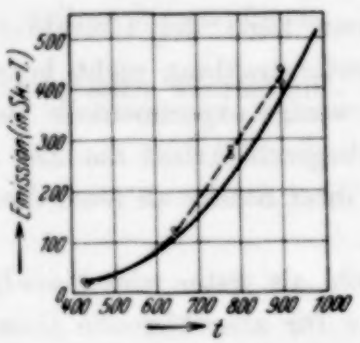


Fig. 2. Isochromate bei 2,73 und 2,79 μ nach Schmidt.
——— Emission des schwarzen Körpers,
– – – E/A für Kohlensäure.

schnitt und von da ab darüber verlief, und zwar teilweise um 22% höher (Fig. 2). Schmidt sah die Ursachen für diese Abweichungen in Fehlerquellen seiner Apparatur und im Kohlensäuregehalt der Stubenluft und folgerte: „Aus den Versuchen geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß das Kirchhoffsche Gesetz für die Strahlung homogen erhitzter Kohlensäure quantitativ gültig ist."

Außer den von Schmidt genannten Fehlerquellen möchte ich hier noch eine anführen, die Schmidt nicht berücksichtigt hat, die aber ins Gewicht fallen dürfte. Um die Emission der Kohlensäure festzustellen, mißt Schmidt nämlich die Emission eines mit Quarzplatten verschlossenen, mit Kohlensäure gefüllten Rohres, das sich auf einer hohen Temperatur befindet, und zieht davon die Emission des luftgefüllten Rohres bei der gleichen Temperatur ab. Nun besitzt aber amorpher Quarz bei 2,72 μ eine

sehr scharfe und intensive Absorptionsbande[1]). Bei Schmidt ist diese Bande nur durch eine schwache Einsenkung in der Kurve erkenntlich, was auf die sehr geringe Auflösung, die verwandt wurde, zurückzuführen ist. Zieht man nun, wie Schmidt es gemacht hat, die Emission des luftgefüllten Rohres von der des mit Kohlensäure gefüllten ab, so geht zugleich auch der Teil der Kohlensäureemission verloren, der durch die Absorptionsbande der Quarzplatte verschluckt wurde.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes hat Schack[2]) die Emission von heißer Kohlensäure und von heißem Wasserdampf berechnet, wobei er auf den bekannten Absorptionsuntersuchungen fußt. Ich werde auf die Schacksche Arbeit weiter unten eingehen.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde das Hauptaugenmerk auf zwei Punkte gerichtet, die bisher nur sehr wenig geklärt wurden, nämlich einmal auf quantitative Angaben über die Stärke der Emission und dann auf Untersuchung der Abhängigkeit der Emission von der Temperatur. Da die Emission quantitativ bestimmt werden sollte, durfte kein Verschlußfenster an dem Behälter benutzt werden, damit nicht durch seine Absorption die langwelligen Kohlensäurebanden und etwaige noch unbekannte Banden unterdrückt würden. Hierbei fiel zugleich die in der selektiven Emission und Absorption des Fensters liegende Fehlerquelle fort.

Die Messungen wurden mit folgender Apparatur ausgeführt: Ein Porzellanrohr von 30 cm Länge und 4 cm lichter Weite wurde elektrisch geheizt (Fig. 3). Darunter, in der Verlängerung der Rohrachse, befand sich eine Mollsche Mikrothermosäule in einem doppelwandigen wassergekühlten Behälter. Durch Anbringung geeigneter Blenden wurde die Thermosäule vor der von den Rohrwänden ausgehenden Strahlung geschützt. Die Messung der Temperatur erfolgte mit Hilfe eines in dem Ofen, in der Nähe der Wand angebrachten Thermoelements aus Eisen und Konstantan. Den rückwärtigen Verschluß des Rohres bildete ein aus Messing gefertigter wassergekühlter Einsatz, dessen Temperatur sich auch bei einer Rohrtemperatur von 900° C leicht auf 18° halten ließ. Um Reflexion der Strahlung der Rohrwände an dem Einsatz nach Möglichkeit auszuschalten, war dieser mit einem Gemisch aus Ruß und Natronwasserglas nach Rubens und Hoffmann[3]) bestrichen. Außerdem hatte sein Boden

[1]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **42**, 426, 1927. Eine kürzlich vorgenommene Nachprüfung der Wellenlänge ergab 2,72 μ statt des ursprünglich gefundenen Wertes von 2,75 μ.

[2]) A. Schack, ZS. f. techn. Phys. **5**, 267—278, 1924.

[3]) H. Rubens u. K. Hoffmann, Berl. Ber. 1922, S. 424.

eine solche Form, daß es praktisch unmöglich war, daß reflektierte Strahlung zu der Thermosäule gelangte. Dies wurde dadurch bestätigt, daß der Ausschlag mit Einsatz mit dem bei offenem Heizrohr erzielten verglichen wurde. Im letzteren Falle bildete die Zimmerdecke die Rückwand des Strahlers. Der Ausschlag blieb in beiden Fällen praktisch derselbe.

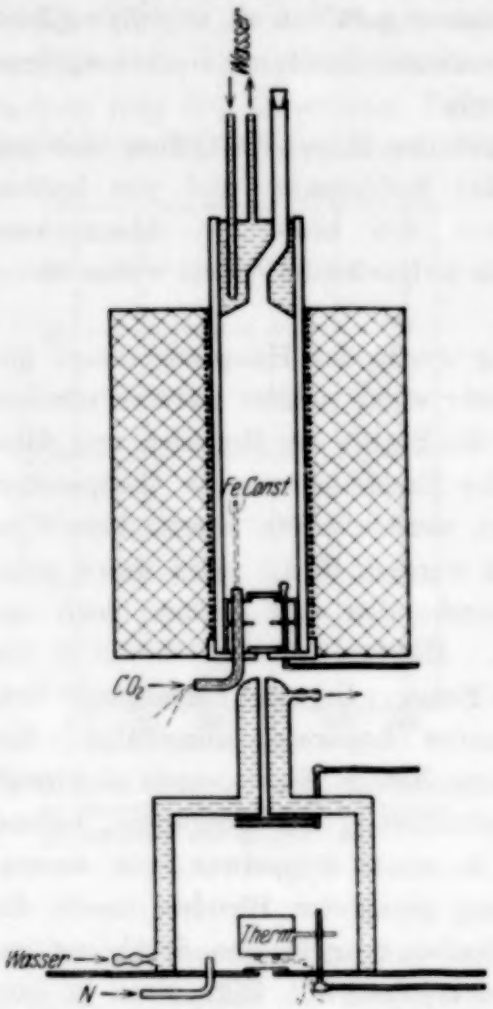


Fig. 3. Querschnitt durch den Ofen und den Thermosäulenbehälter.

Der untere Abschluß des Ofens hatte einmal die Aufgabe, ein Ausströmen von Kohlensäure aus dem Heizrohr zu verhüten, und dann sollte er die Bildung einer kalten Kohlensäureschicht im Strahlengang unmöglich machen. Dies wurde durch eine eiserne Vorkammer von 3,8 cm Schichtdicke bewirkt, die sich in dem unteren Ende des Heizrohres befand. In der Mitte der Vorkammer war noch eine Blende angebracht, um ein Eindringen von Kohlensäure in den unteren Teil der Vorkammer zu erschweren. Die obere und die untere Öffnung der Vorkammer wurden durch Eisenplättchen verschlossen, die durch einen gemeinsamen Hebel gleichzeitig ausgeschwenkt werden konnten. Das Heizrohr war vertikal angeordnet und die Vorkammer befand sich in seinem unteren Ende, so daß der Auftrieb der heißen Kohlensäure ein Abströmen in die Vorkammer erschwerte. Die Temperatur der Vorkammer nahm nach unten hin ab, da durch die verschiedenen Zuleitungsrohre Wärme abgeleitet wurde. Um herüberdiffundierende Kohlensäure zu beseitigen, wurde am unteren Ende der Vorkammer langsam Stickstoff eingeleitet, der durch ein am oberen Ende befindliches Rohr wieder abströmen konnte. Die Verschlußklappen der Vorkammer waren dabei geschlossen und wurden nur für die kurze Zeit, die eine Messung dauerte, geöffnet. Dicht unter der unteren Öffnung der Vorkammer befand sich die Öffnung des Behälters mit der Thermosäule. Der Luftraum zwischen beiden war nur 1 cm dick. Dann begann ein wasser-

gekühltes Rohr von 8 cm Länge und 4 mm Durchmesser, das in den Behälter für die Mollsche Thermosäule mündete. An seinem unteren Ende befand sich eine doppelwandige Verschlußplatte. Durch Behälter und Rohr wurde dauernd ein schwacher Stickstoffstrom geleitet. Das Gas trat am Boden des Behälters ein und verließ ihn durch das Rohr, durch das die Strahlung eintrat, so daß etwa hereindiffundierende Kohlensäure wieder mit herausgenommen wurde. Um Nullpunktsschwankungen der Thermosäule zu vermeiden, wurde das Kühlwasser für ihren Behälter aus einem Vorratsbehälter entnommen, der die gleiche Temperatur hatte wie das Zimmer. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers wurde dann so reguliert, daß die von dem Ofen zugeführte Wärme gleich der von dem Kühlwasser abgeleiteten war, was sich aus der konstanten Nullpunktslage der Thermosäule erkennen ließ.

Bei der Justierung wurde die Thermosäule, die ja undurchsichtig war, mit Hilfe eines dazu angebrachten Hebels ausgeschwenkt, nur eine dicht über ihr angebrachte Blende blieb in dem Strahlengang. Dann wurde ein darunter befindliches Glasfenster beleuchtet und oben im Heizrohr statt des wassergekühlten Einsatzes eine Blende mit einer kleinen Öffnung eingesetzt und alles so justiert, daß der Mittelpunkt der Blende mit dem Mittelpunkt der untersten Blende übereinstimmte. Weiter wurde darauf geachtet, daß sich in dem der Thermosäule zugänglichen Winkelbereich keine Objekte befanden, von denen Strahlung die Thermosäule hätte treffen können, wie z. B. das Eisen-Konstantan-Element. Der erstrebte Fall war, daß bei geheiztem Rohr kein Ausschlag eintrat, wenn das Rohr mit einem nicht polaren Gas (z. B. Stickstoff) gefüllt war. Tatsächlich blieb aber ein Restausschlag von einigen Prozenten des durch den schwarzen Körper bewirkten Ausschlags, der wohl der Emission der Vorkammerblenden zuzuschreiben ist, die nach Reflexion auf die Thermosäule gefallen zu sein scheint. Nachdem das Rohr des wassergekühlten Behälters durch ein engeres ersetzt worden war, verringerte sich dieser Ausschlag. Er wurde für jeden Meßpunkt bestimmt und bei der Berechnung der Emissionsprozente berücksichtigt.

Um quantitative Angaben über die Emission der Kohlensäure machen zu können, wurde ihre Emission mit der eines schwarzen Körpers verglichen. Dieser bestand aus einem Eisenrohr von 13,8 cm Länge, in dem fünf Blenden angebracht waren. Die beiden untersten waren durchbohrt, so daß gerade die mittelste nach dem Thermoelement strahlte. Dies Rohr wurde in den für die Gasuntersuchungen benutzten Ofen hineingeschoben, so daß zu seinen Blenden auch noch die drei Blenden der Vorkammer hinzukamen.

Die Blenden wurden nach außen enger, die letzte hatte einen Durchmesser von 6 mm. Wenn man berücksichtigt, daß der Abstand der äußersten Blende von der strahlenden Querwand 10,8 cm betrug und der lichte Durchmesser des schwarzen Körpers 3,5 cm war und die Innenwände mit einer Schicht von Eisenoxydoxydul bedeckt waren, so muß man den Schwärzungsgrad als durchaus ausreichend bezeichnen.

Die Temperatur des schwarzen Körpers wurde mit dem im Ofen befindlichen Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen, das sich dicht vor der strahlenden Querwand des schwarzen Körpers befand. Die benutzten Thermoelemente wurden aus handelsüblichem Eisen- und Konstantandraht hergestellt und zum Schutze gegen Oxydation mit einer dünnen Schicht von Talkum und Natronwasserglas bedeckt. Die Thermokräfte wurden an einem Millivoltmeter abgelesen. Das Aggregat Thermoelement plus Millivoltmeter wurde mit Hilfe eines Platin-Platin-Rhodium-Thermoelements geeicht, dessen Thermokraft mit einem Wolffschen Kompensationsapparat und Drehspulengalvanometer gemessen wurde. Die zu diesen Thermokräften gehörigen Temperaturen wurden aus den Wärmetabellen von Holborn, Scheel und Henning entnommen. Für höhere Temperaturen wurden auch einige Punkte mit einem Holborn-Kurlbaumschen Pyrometer gemessen. Außerdem wurden die Schmelzpunkte von Silber und Kupfer zur Kontrolle herangezogen. Um eine etwaige Veränderung der Thermokraft mit zunehmendem Alter des Elements festzustellen, wurden die verschiedenen Eisen-Konstantan-Elemente von Zeit zu Zeit untereinander verglichen. Die Ungenauigkeit in der Temperaturbestimmung dürfte also höchstens einige Grad betragen.

Während die ersten Messungen mit einer verbesserten Rubensschen Thermosäule und einem Drehspulengalvanometer von Hartmann & Braun von $1{,}33 \cdot 10^{-8}$ Amp./mm in 1,81 m ausgeführt worden waren, wurde für den größten Teil der Messungen eine Mollsche Mikrothermosäule und ein Zernikegalvanometer, Modell *Zc*, benutzt, das sich wegen seiner hohen Empfindlichkeit sehr gut bewährte. Um auch bei hohen Temperaturen die Ausschläge auf der Skale zu halten, wurde in den Stromkreis ein aus Manganindraht hergestellter Nebenschluß eingebaut, der so bemessen war, daß der äußere Dämpfungswiderstand des Galvanometers unverändert blieb, während der Ausschlag im Verhältnis 1 : 12,06 geschwächt wurde. Er konnte durch einfaches Umsetzen eines Steckers eingeschaltet werden. Doch wurden vorsichtshalber die Ausschläge nicht umgerechnet, sondern in der Regel nur unter den gleichen Bedingungen aufgenommene Ausschläge miteinander verglichen. Die Skale befand sich in einem Abstand von 1,20 m vom Fernrohr.

Um Erschütterungen zu vermeiden, ruhte die Platte, auf der das Galvanometer stand, auf drei Stückchen Druckschlauch von 15 mm äußerem Durchmesser und 23 mm Höhe. Die Ruhelage wurde dadurch außerordentlich verbessert, so daß die Ausschläge häufig bis auf $^1/_{10}$ mm reproduziert werden konnten.

Die benutzten Gase wurden aus den handelsüblichen Bomben entnommen und mit Schwefelsäure getrocknet. Die Reinheit genügte vollkommen, da das Absorptions- und Emissionsvermögen der meisten Gase so gering ist, daß Spuren eines Fremdgases das Resultat nur unwesentlich beeinflussen können.

Die benutzte Schichtdicke betrug 21 cm und damit ein Vielfaches der Schichtdicke, bei der nach Schacks Berechnungen Kohlensäure in den drei Hauptbanden schwarz strahlt. Hierdurch war auch eine gewisse Sicherheit dagegen gegeben, daß etwa in den Ofen eindringender Stickstoff die Emission zu klein erscheinen ließ.

Bei der Ausführung der Messungen wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen, je nachdem ob die Emission der Kohlensäure auf ihre Größe oder auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht werden sollte. Im ersteren Falle wurde die Temperatur konstant gehalten und die Emission der Kohlensäure mit der des gleichtemperierten schwarzen Körpers verglichen. Im anderen Falle wurde bei gleicher Füllung des Rohres die Temperatur variiert.

Im ersteren Falle spielte sich eine Messung folgendermaßen ab: Das Heizrohr wurde auf die gewünschte Temperatur angeheizt, wobei Heizrohr, Vorkammer und Thermosäulenbehälter mit Stickstoff gespült wurden. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde der Ausschlag A_1 des mit Stickstoff gefüllten Rohres bestimmt und als Korrektur notiert. Dann wurde durch das Heizrohr ein starker Kohlensäurestrom geleitet und, sobald dieser erwärmt war, was nach einigen Sekunden der Fall war, erst die beiden Vorraumklappen und gleich darauf die Klappe des Behälters mit der Thermosäule geöffnet und dann der Ausschlag A_2 abgelesen. Darauf wurde erst die Klappe des Thermosäulenbehälters und dann die beiden Vorraumklappen geschlossen. Während der Messung blieb der gelinde Stickstoffstrom in Vorraum und Thermosäulenbehälter bestehen. Dann wurde alles mit einem starken Stickstoffstrom durchgespült und der schwarze Einsatz in das Heizrohr eingesetzt. Sobald dieser die vorher herrschende Temperatur wieder erreicht hatte, wurde auch hierfür der Ausschlag A_3 abgelesen. Dann wurde aus den Werten $A_2 - A_1$ und $A_3 - A_1$ die prozentuale Größe der Emission berechnet.

Als Mittelwert aus einer größeren Anzahl von Messungen ergab sich 7,41% mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,213%. Die Messungen erstreckten sich über den Bereich von 335 bis 900° C. Eine Änderung des prozentualen Emissionsvermögens mit der Temperatur war nicht nachweisbar. Dies stimmt gut mit den Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Emission überein, die ergaben, daß die Kurven für den schwarzen Körper und die Kohlensäure in dem genannten Intervall parallel laufen.

Im zweiten Falle wurde der Rohrinhalt konstant gelassen und nur die Temperatur variiert. Bei einer Messung mit Kohlensäure oder Stickstoff wurde z. B. so vorgegangen, daß das Rohr in langsamen Schritten auf immer höhere Temperaturen gebracht und vor jeder Messung ein starker Gasstrom durchgeblasen wurde, so daß die Gewißheit bestand, daß das Heizrohr, die Vorkammer und der Thermosäulenbehälter tatsächlich nur das gewünschte Gas enthielten und keine Verunreinigungen durch Diffusion vorlagen.

Derartige Temperaturkurven wurden für Stickstoff, Kohlensäure und den schwarzen Körper aufgenommen. Um die Emission der Vorkammer zu kontrollieren, wurde vor den einzelnen Meßpunkten auch der Ausschlag bei geschlossener Vorkammerklappe abgelesen, da dieser ja der Temperatur der Vorkammer proportional ist. Außerdem wurde nur bei steigender Temperatur und nicht bei abkühlendem Rohr beobachtet, um den Temperaturgradienten in der Vorkammer bei allen Messungen möglichst gleich zu halten.

Bei der Auswertung der Messungen über Temperaturabhängigkeit wurde in folgender Weise vorgegangen:

Bei den einzelnen Meßreihen wurden die gefundenen Werte auf große Bogen Logarithmenpapier aufgetragen, wobei als Ordinate die Galvanometerausschläge und als Abszisse die vierte Potenz der absoluten Temperatur genommen wurde. Durch diese Meßpunkte wurde dann eine Gerade gelegt, die genau im Verhältnis 1 : 1 anstieg und die Abweichung der Meßpunkte von der Geraden bestimmt. Hierbei zeigte sich, daß sich in dem Intervall von 300 bis 800° C die meisten Meßpunkte sehr gut der Geraden anpaßten. Nur in wenigen Fällen betrug die Abweichung mehr als 1 bis 2%. Bei höheren Temperaturen wurden die Abweichungen etwas größer, doch genügt zur Erklärung der stärksten Abweichung eine Ungenauigkeit der absoluten Temperatur von etwa 1%. Diese Abweichungen oberhalb 800° C zeigten nicht nur Stickstoff und Kohlensäure, sondern auch der schwarze Körper,

so daß man annehmen muß, daß bei der Eichung des Thermoelements in dem genannten Intervall die Werte um 1% zu hoch angegeben wurden.

Bei den Werten unter 300° trat nicht ein methodisches Abbiegen der Kurve ein, sondern die Werte fingen an stark zu streuen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß bei den in diesem Bereich sehr kleinen Ausschlägen sich die verschiedenen Fehlerquellen stärker bemerkbar machten. Dies gilt vor allem für die Emission des mit Stickstoff gefüllten Rohres, da die Streustrahlung der Vorkammer bei niedrigen Temperaturen stark von der Anheizgeschwindigkeit abhängt.

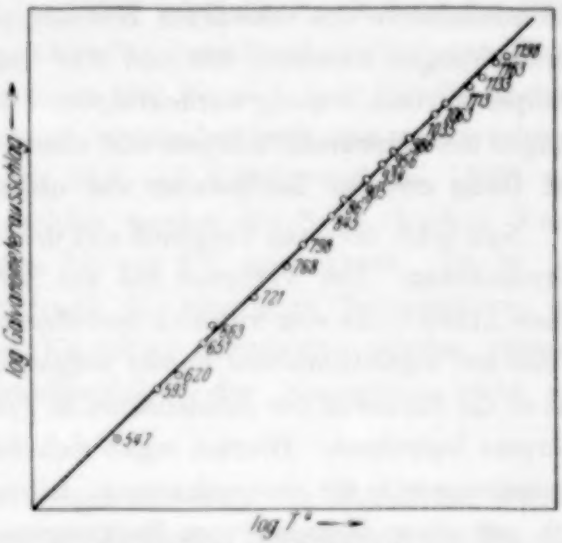


Fig. 4. Typische Emissionskurve des schwarzen Körpers.

Wenn man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen der älteren Arbeiten vergleicht, so ergibt sich folgendes Bild:

1. Die orientierenden Messungen Paschens in der Isochromate bei 4,25 μ erstreckten sich über den Bereich von 200 bis 500° C. Die Emissionskurve der Kohlensäure lag tiefer als die des schwarzen Körpers. Die Abweichung schwankte nach meiner Schätzung zwischen 21 und 33%. Ein Gang mit der Temperatur lag meines Erachtens nicht vor.

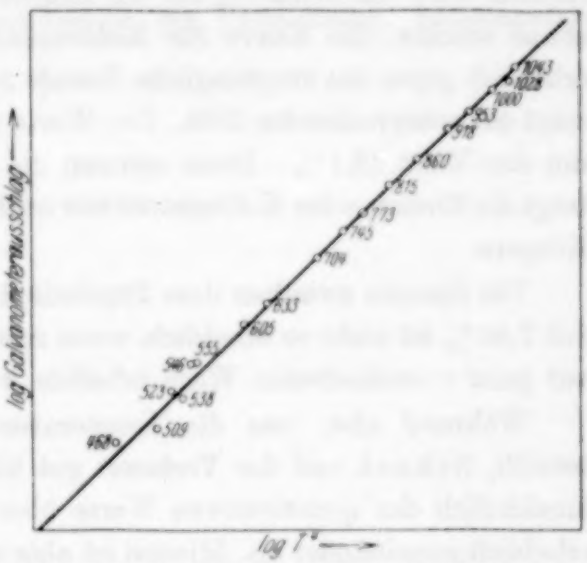


Fig. 5. Typische Emissionskurve der Kohlensäure.

2. Schmidts Messungen erstreckten sich von 435 bis 900° C. Er maß in den Isochromaten bei 2,73 und 2,79 μ. Seine Kurve für Kohlensäure setzt bei 435° etwas unter der des schwarzen Körpers ein, fällt aber bis 600° praktisch mit ihr zusammen. Dann steigt sie schneller als die Emission des schwarzen Körpers und übertrifft sie maximal um etwa 22%. Die stärkste Abweichung liegt bei 780° C.

Die Prozentsätze der Abweichungen bei Paschen und bei Schmidt wurden von mir aus den veröffentlichten Kurven abgegriffen.

3. Bei den Messungen des Verfassers zeigte sich zwischen 300 und 800° eine Abweichung von durchschnittlich 1 bis 2% gegen eine Kurve, die der Emissionskurve des schwarzen Körpers parallel läuft, die etwas größeren Abweichungen zwischen 800 und 900° lassen sich auf einen Fehler in der Temperaturbestimmung zurückführen. Die Emission beträgt 7,41% derjenigen des schwarzen Körpers mit einem mittleren Fehler von ± 0,213%. Ein Gang mit der Temperatur war nicht nachweisbar.

Nun wäre noch ein Vergleich mit den von Schack berechneten Werten vorzunehmen. Der Verfasser hat aus der Zahlentafel Nr. 1 der Schackschen Arbeit[1]) die von Schack berechneten Emissionswerte in der gleichen Weise auf logarithmisches Papier aufgetragen wie seine Werte. Außerdem hat er die Emission der Kohlensäure in Prozenten derjenigen des schwarzen Körpers berechnet. Hierbei ergab sich folgendes Bild: Die Schackschen Emissionswerte für den schwarzen Körper und für Kohlensäure passen sich gut einer Geraden vom Steigungsmaß 1 : 1 an. Die Abweichungen betragen für beide Kurven bis 800° maximal 6%. Bei höheren Temperaturen wird die Streuung bei der Emissionskurve des schwarzen Körpers etwas stärker, die Kurve für Kohlensäure dagegen biegt ab und bleibt erheblich gegen die ursprüngliche Gerade zurück. Die prozentuale Emission zeigt ein entsprechendes Bild. Die Werte zwischen 200 und 800° oszillieren um den Wert 12,1%. Dann nehmen die Werte rasch ab, bei 2000° C beträgt die Emission der Kohlensäure nur noch 6,16% derjenigen des schwarzen Körpers.

Die Spanne zwischen dem Ergebnis Schacks und dem des Verfassers mit 7,41% ist nicht so erheblich, wenn man bedenkt, daß die beiden Ziffern auf ganz verschiedenem Wege erhalten wurden.

Während also, was die Temperaturabhängigkeit der Emission anbetrifft, Schack und der Verfasser gut übereinstimmen, so weichen doch, hinsichtlich der quantitativen Werte über die Größe der Emission, beide erheblich voneinander ab. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß Schack, um die Absorptionskurven für seine Berechnungen benutzen zu können, gezwungen war, den Begriff der „wirksamen Streifenbreite" einzuführen, die er als „die Summe der Breiten aller Absorptionslinien im Streifen" definiert. Da aber das Kohlensäurespektrum bisher nur sehr unvollkommen aufgelöst wurde, liegt in derartigen Ansätzen eine nicht unerhebliche Fehler-

[1]) a. a. O.

quelle. Dies zeigt die Untersuchung von Tingwaldt[1]), der die Absorption heißer Kohlensäure im Bereich der Bande bei 2,7 μ sehr sorgfältig gemessen hat. Tingwaldt berechnet daraus die Emission in Prozenten der Emission eines schwarzen Körpers von gleicher Temperatur. Er findet bei 800° 1,2% (Schack fand 5,0%) und bei 1180° 2,2% (Schack fand für 1200° 5,3%). Setzt man die von Tingwaldt für diese Bande gefundenen Werte an Stelle der von Schack gefundenen ein, benutzt aber für die übrigen Banden die Schackschen Werte, so vermindert sich das so berechnete Absorptionsvermögen bei 800° von 12,0 auf 8,23% und bei 1200° von 9,8 auf 6,7%. Durch diese Korrektur werden die Schackschen Werte bei 800° aber denen des Verfassers bis auf 9% angenähert. Es ist anzunehmen, daß auch die von Schack für niedrigere Temperaturen angegebenen Werte einer ähnlichen Korrektur unterzogen werden müssen, zumal Schack die Temperaturabhängigkeit der Absorption nicht mit in Rechnung gestellt hat.

Zum Schluß möchte ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft meinen herzlichen Dank für die leihweise Überlassung des Zernikegalvanometers und der Mollschen Thermosäule aussprechen.

[1]) C. Tingwaldt im Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt ZS. f. Instrkde. **51**, 285, 1931.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität, Utrecht.)

Wahre und scheinbare Intensitätsverteilung in Spektrallinien.

Von **H. C. Burger** und **P. H. van Cittert** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1932.)

Es wird eine mathematische Methode zur Lösung der Integralgleichung $S(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\, A(y-x)\, dx$, welche die Beziehung zwischen der wahren und der scheinbaren Intensitätsverteilung W bzw. S und der Apparatsverteilung A des Spektralapparats gibt, entwickelt. Die dabei auftretenden numerischen Integrationen werden mittels eines dafür besonders entworfenen optischen Integrators ausgewertet.

Die Intensitätsverteilung innerhalb einer durch einen Spektralapparat abgebildeten Linie wird nicht nur durch die wahre Intensitätsverteilung der Linie, sondern auch durch eine für den Apparat charakteristische Verteilung bestimmt[1]). Wie bekannt, würde jeder Spektralapparat für exakt monochromatisches Licht eine Linie von endlicher Breite und von einer für den Apparat charakteristischen Intensitätsverteilung (*Apparatsverteilung A*) zeigen. Die Spektrallinie ist jedoch durch Dopplereffekt, Dämpfung, Starkeffekt usw. nie exakt monochromatisch, sondern hat eine Intensitätsverteilung endlicher Breite (*wahre Verteilung W*). Von jedem der monochromatischen Bestandteile der Linie gibt der Spektralapparat die genannte Apparatsverteilung. Es seien die wahre Verteilung und die Apparatsverteilung gegeben durch die Funktionen $W(x)$ und $A(x)$ einer Größe x, welche in einem kleinen Bereich linear mit der Wellenlänge zusammenhängt. Der Einfachheit halber wählen wir die Koordinaten so, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A(x)\, dx = 1.$$

Die *scheinbare Intensitätsverteilung* $S(y)$, die der Apparat für die betreffende Linie gibt, wird bekanntlich bestimmt durch das Integral:

$$S(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\, A(y-x)\, dx.$$

---

[1]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **42**, 1, 1913; H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **44**, 58, 1927; P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **65**, 547, 1930; **69**, 298, 1931.

Diese Beziehung, welche angibt, in welcher Weise die wahre Verteilung W durch die Apparatsverteilung A zu einer scheinbaren Verteilung S „verzerrt" wird, werden wir im folgenden abgekürzt

$$S = \int W A \tag{1}$$

schreiben. Wie leicht ersichtlich, ist dies Integral symmetrisch in den Funktionen W und A.

Nur die scheinbare Verteilung ist zu beobachten, und es besteht die Aufgabe, aus dieser die wahre Verteilung zu ermitteln. Dazu muß die Apparatsverteilung eine experimentell oder theoretisch bekannte Funktion sein. Die Auflösung von W aus der Integralgleichung (1) („Entzerrung") ist praktisch nur möglich, wenn die Verzerrung von W durch A nicht zu groß ist.

Die Integralgleichung (1) ist durch einen Kunstgriff[1]) in eine Gleichung des Fredholmschen Typus umzuwandeln:

$$S(y) = W(y) + \int_{-\infty}^{+\infty} W(x) \{A(y-x) - \Delta(y-x)\} \, d\,x.$$

$\Delta(p)$ ist eine Zackenfunktion, welche nur für $p = 0$ von Null verschieden ist, und der Bedingung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta(p) \, d\,p = 1$$

genügt.

Die Fredholmsche Lösungsmethode gibt:

$$\left.\begin{aligned} W &= w_1 + w_2 + w_3 + w_4 + \cdots, \\ w_1 &= S, \\ w_2 &= S - S_1, && \text{wo } S_1 = \int S A, \\ w_3 &= S - 2S_1 + S_2, && \text{wo } S_2 = \int S_1 A, \\ w_4 &= S - 3S_1 + 3S_2 - S_3, && \text{wo } S_3 = \int S_2 A. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Setzen wir

$$W_n = w_1 + w_2 + \cdots + w_n,$$

[1]) Andere Möglichkeiten sind die Entwicklung der Funktionen S und A in Fourierreihen oder die Anwendung der Momentenmethode. Vgl.: L. S. Ornstein u. W. R. van Wijk, ZS. f. Phys. **78**, 734, 1932.

so ist

$$\left.\begin{aligned} W_1 &= S, \\ W_2 &= 2S - S_1, \\ W_3 &= 3S - 3S_1 + S_2, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ W_n &= nS - \frac{n(n-1)}{2!} S_1 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} S_2 - \cdots \pm S_{n-1}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Diese Reihe von Annäherungen der Lösung von Gleichung (1) kann auch in einer anderen Weise gefunden werden und ist schon von dem einen von uns früher veröffentlicht[1]).

Für die praktische Anwendung muß man die Funktionen $S_1 S_2 \ldots$ aus (2) in (3) substituieren. Dabei treten vielfache Integrale auf, welche die Funktion S nur einmal, die Funktion A aber mehrmals enthalten. Es ist angebracht, die nur von A abhängigen Integrale gesondert zu berechnen. Setzt man die iterierten Funktionen

$$\begin{aligned} \int A\, A &= A_1, \\ \int A_1 A &= A_2, \\ \int A_2 A &= A_3, \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

so wird

$$\begin{aligned} W_1 &= S, \\ W_2 &= 2S - \int S A, \\ W_3 &= 3S - \int S (3A - A_1), \\ W_4 &= 4S - \int S (6A - 4A_1 + A_2), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ W_n &= nS - \int S \left\{ \frac{n(n-1)}{2!} A - \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} A_1 + \cdots \pm A_{n-2} \right\}, \end{aligned}$$

oder

$$W_n = nS - \int S \mathfrak{A}_n, \quad (4)$$

wobei der Lösungskern $\mathfrak{A}_n$ gegeben ist durch:

$$\mathfrak{A}_n = \frac{n(n-1)}{2!} A - \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} A_1 + \cdots \pm A_{n-2}. \quad (5)$$

Ist von irgendeinem Spektralapparat die Apparatsfunktion A bekannt, so kann man den Lösungskern n-ter Ordnung aus den iterierten

[1]) P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **69**, 304, 1931.

Funktionen bestimmen. Ist dieser einmal berechnet, so kann man nach Formel (4) durch eine einfache Integration die wahre Intensitätsverteilung in n-ter Annäherung finden. Jede neue Intensitätsmessung mit demselben Spektralapparat fordert nur diese eine Integration mit dem für den Apparat charakteristischen Lösungskern.

Man muß bedenken, daß die Funktionen S und A nicht mit mathematischer Genauigkeit bekannt sind, sondern mit Fehlern behaftet sein können. Durch den bei höherer Annäherung großen Faktor n in Gleichung (4) werden die Fehler von S im Endresultat vergrößert wiedergefunden. Die Lösung hat deshalb nur Zweck, wenn die Verzerrung von W durch A nicht zu groß ist, und man sich also mit niedrigeren Annäherungen begnügen kann. Die zweite Annäherung

$$W_2 = 2S - \int SA$$

ist in vielen Fällen schon genügend. Manchmal ist jedoch die Apparatsfunktion so breit, daß man gezwungen ist, zur dritten oder vierten Annäherung überzugehen.

Hat man irgendeine Lösung W_n gefunden, so kann man zur Kontrolle ihrer Richtigkeit diese gefundene Funktion W_n zu einer Funktion S_{W_n} verzerren und letztere mit der beobachteten Funktion S vergleichen. Ist die Übereinstimmung in Anbetracht der Fehlergrenzen von S genügend, so muß man mit der Lösung W_n zufrieden sein. Ist dies nicht der Fall, so kann man die folgende Annäherung W_{n+1} durch die einfach zu beweisende Beziehung:

$$W_{n+1} = W_n + S - S_{W_n}$$

berechnen.

Aus dem Vorstehenden folgt, daß man zur Bestimmung der wahren Intensitätsverteilung eine Reihe von Integrationen auszuführen hat. Diese Integrationen sind alle vom selben Typus und fordern eine Multiplikation von zueinandergehörigen Funktionswerten und nachherige Integration [siehe Gleichung (1)]. Es ist möglich, derartige zeitraubende Integrationen auf optischem Wege sehr schnell auszuführen[1]). Dazu haben wir folgende Anordnung entworfen. Eine homogen leuchtende rechteckige Fläche B (Fig. 1), deren kürzere Seite vertikal steht, wird in eine solche Entfernung zu einer sphärischen Linse L aufgestellt, daß diese homogen beleuchtet ist. Die Linse würde B in B_v abbilden, wenn nicht mitten zwischen B_v und L

[1]) Eine analoge Methode wurde kürzlich von T. S. Gray, Journ. Frankl. Inst. **212**, 77, 1931, veröffentlicht.

eine Zylinderlinse Z mit vertikaler Achse aufgestellt wäre. Die Brennweite von Z ist so gewählt, daß sie die Ebene der Linse L an der Stelle von B_v abbildet. Der Strahlengang in einer vertikalen und horizontalen Ebene ist in Fig. 1 V und H dargestellt. In der Bildebene B_v entsteht eine Inten-

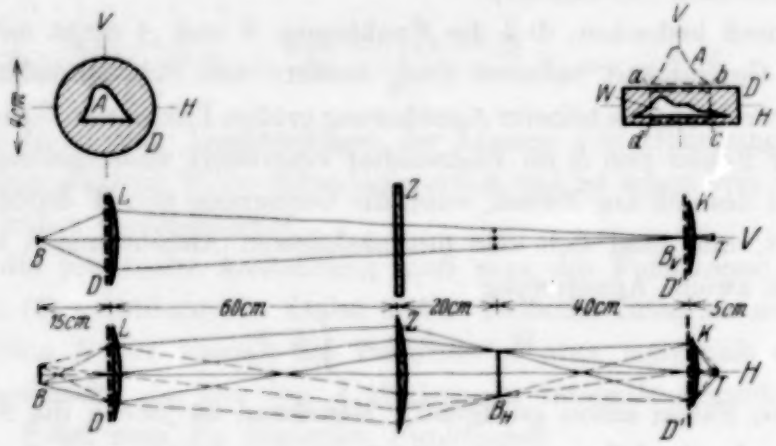


Fig. 1.

sitätsverteilung, welche in vertikaler Richtung homogen, jedoch in horizontaler Richtung der vertikalen Abmessung der entsprechenden Stelle der Öffnung der Linse L proportional ist. Befindet sich z. B. unmittelbar vor der Linse L ein Diaphragma D mit der freien Öffnung A, so beobachtet man in der Ebene von B_v eine rechteckige leuchtende Fläche $abcd$, deren Intensitätsverteilung in vertikaler Richtung gleichmäßig, in horizontaler Richtung aber den Ordinaten der Kurve A proportional ist. In der Ebene von B_v wird ein zweites Diaphragma mit ausgeschnittener Kurve W aufgestellt, jedoch derart, daß die Abszissenachse der Kurve W und des Bildes von A entgegengesetzte Richtung haben (Fig. 2). Dies ist wegen der Bildumkehrung durch die Zylinderlinse dann der Fall, wenn man den Achsen der aus den Diaphragmen D und D' ausgeschnittenen Kurven A und W dieselbe Richtung gibt. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß die total durch das Diaphragma D' durchgelassene Strahlung durch das Integral:

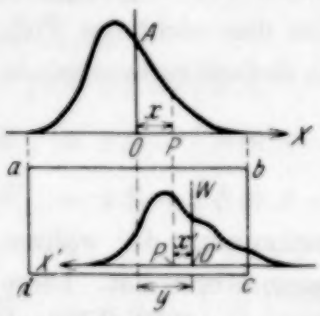


Fig. 2.

$$S(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x)\, W(x')\, dx$$

bestimmt wird, wobei y den Abstand der Koordinatennullpunkte beider Kurven darstellt.

Wegen

$$x' = y - x$$

ist

$$S(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x)\, W(y-x)\, d\,x,$$

also gleich dem zu bestimmenden Integral. Durch Verschiebung des Diaphragmas D' kann man y beliebig ändern. Die Gesamtstrahlung $S(y)$ wird gemessen, indem man sie mittels eines starken Kondensors K auf ein Vakuumthermoelement T konzentriert (Fig. 1).

Als Lichtquelle haben wir eine Wolframbandlampe verwendet, deren strahlende Oberfläche praktisch gleichmäßig leuchtet. Die kälteren Enden des Bandes sind derart zurückgebogen, daß auch die Ränder der Linse L nicht durch ihre Strahlung getroffen werden. In dieser Weise ist eine homogene Beleuchtung der Linse L verwirklicht. Die Homogenität des Wolframbandes und die der Beleuchtung der Linse L wurden durch Strahlungsmessung mit einem Thermoelement geprüft.

Die drei Linsen L, Z und K sind achromatisch für das Wellenlängengebiet 0,5 bis 1 μ und möglichst gut sphärisch korrigiert.

Für die Strahlungsmessung wurde ein Konstantan-Manganin-Vakuumthermoelement von 8×2 mm² Oberfläche in Verbindung mit einem Moll-schen Galvanometer verwendet. Der auf das Thermoelement projizierte Lichtfleck (verkleinertes Bild von B_H) ist etwa $1{,}5 \times 1{,}5$ mm². Die Abbildung ist derart bemessen, daß Form und Stellung beider Diaphragmen praktisch keinen Einfluß auf Intensitätsverteilung und Lage dieses Lichtflecks haben, so daß der Galvanometerausschlag immer der Gesamtstrahlung proportional ist. Die Empfindlichkeit ist so groß, daß sie durch Unterbelastung der Lampe und durch Verwendung eines Nebenschlusses am Galvanometer reduziert werden muß. Das hat den Vorteil, daß Störungen im Vakuumthermoelement geringen Einfluß haben und die Lebensdauer der Lampe verlängert wird.

Die Herstellung der Diaphragmen ist durch photographische Verkleinerung einer großen schwarzweißen Figur auf eine Diapositivplatte sehr genau möglich. Viel schneller jedoch und praktisch genügend genau kann man die Kurve aus dickem Papier mit Millimetereinteilung ausschneiden. Mit einer feinen Nadel werden die Punkte der Kurve den Ordinaten gemäß eingestochen, worauf man mit einem feinen Messer an diesen Stichen entlang schneidet. Die Maximalabmessung der Kurve A darf sowohl in der Abszissen- wie auch in der Ordinatenrichtung etwa 30 mm

betragen. Die Kurve W kann in der Abszissenrichtung beliebig groß sein, muß jedoch wegen der Vergrößerung 1:1 der Zylinderlinse in dieser Richtung denselben Maßstab haben wie die Kurve A. In der Ordinatenrichtung ist sie durch die Höhe des Bildes B_v (etwa 17 mm) beschränkt. Es stellt sich dabei heraus, daß die zufälligen Fehler des Ausschneidens durch die Integration so sehr ausgemittelt werden, daß sie für die meisten Anwendungen vernachlässigbar sind.

Zum Vergleich der durch die Galvanometerausschläge gegebenen Funktion S mit der ursprünglichen Funktion W muß man die beiden Kurven auf denselben Ordinatenmaßstab und denselben Nullpunkt bringen. Aus

$$S = \int W A \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} A(x)\, dx = 1$$

folgt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\, dx.$$

Man kann also die gefundene S-Funktion auf die gleiche Oberfläche wie W umrechnen. Schneller aber kann man die Galvanometerausschläge unmittelbar auf die richtige Größe bringen. Dazu ersetzt man das Diaphragma W durch einen horizontalen Spalt von bekannter Höhe, z. B. 1 cm. Der Galvanometerausschlag mit dieser Anordnung ist dann gleich

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A(x)\, dx,$$

jedoch gerechnet in der Einheit der Galvanometerausschläge. Durch Regulierung der Bandlampe oder der Galvanometerempfindlichkeit bringt man diesen Ausschlag auf einen runden Wert und rechnet weiter mit diesem Wert als Einheit. Würde man die Werte der Ausschläge in Zentimeter mit den entsprechenden Abszissenintervallen abtragen, so bekäme man eine Kurve S mit derselben Oberfläche wie die ausgeschnittene Kurve W. Man zeichnet selbstverständlich lieber auf größerem Maßstab, z. B. zehnfach vergrößert.

Der Nullpunkt der verwischten Kurve S ist der Punkt, den man bei der Integration erhält, wenn die Ordinatenachse der Kurve A auf die Ordinatenachse von W projiziert wird. Diesen Punkt bestimmt man, indem man in das Diaphragma A im bekannten Abstand von der Ordinatenachse einen vertikalen Spalt schneidet oder eine vertikale Punktreihe sticht, und das scharfe vertikale Bild dieser Linie auf dem Diaphragma D' im selben Abstand von der Koordinatenachse der Kurve W, aber nach der

anderen Seite, entwirft. Nachher verdeckt man den Spalt oder die Löcher. Eine Schwierigkeit für die Praxis liegt darin, daß man bei asymmetrischen Apparatkurven keine definierte Nullstelle der Abszissenachse anzugeben weiß. Durch Fehler des Apparates braucht das Maximum der Intensität keine physikalisch wesentliche Stelle zu sein. Es ist angebracht, die Ordinatenachse durch den Schwerpunkt der durch A gegebenen Intensitätsverteilung zu legen, weil dann die scheinbare Intensitätsverteilung der wahren am meisten ähnlich ist.

Eine zweite, jedoch leicht zu umgehende Schwierigkeit bereiten die negativen Werte, welche die Lösungskerne $\mathfrak{A}_n$ zeigen können. Man vermehrt dann $\mathfrak{A}_n$ um einen konstanten Betrag, integriert und subtrahiert hinterher von dem Integral den entsprechenden konstanten Betrag. Dieser letzte Betrag ist der Wert des Integrals für größere positive oder negative Werte der Variable y und wird durch das Galvanometer unmittelbar angegeben.

Im vorhergehenden haben wir immer angenommen, daß die Apparatsfunktion A für größere positive und negative Werte der Variable Null wird. Beim vielgebrauchten Fabry-Perotschen Interferometer jedoch ist dies nicht der Fall, vielmehr ist hier A, und deshalb auch S, eine periodische unendlich fortlaufende Funktion. Es läßt sich aber zeigen, daß man diesen Fall nach der besprochenen Methode behandeln kann, indem man A auf eine Periode beschränkt und außerhalb dieser Periode gleich Null macht. Die Lösung gibt dann aber nicht die wahre Verteilung W, sondern eine periodische Funktion W', die durch Superposition der im Abstand der Periode von A wiederkehrenden Funktion W entsteht.

Zur Prüfung des beschriebenen Integrators haben wir zuerst einfache, mathematisch durchrechenbare Beispiele gewählt. So gaben z. B. zwei identische rechteckige Diaphragmen A und W für S die zu erwartende „dreieckige" Intensitätsverteilung. Nur die diskontinuierlichen Ecken waren infolge von Diaphragmen- und Abbildungsfehler etwas, aber weniger als 2% des Maximalwertes, abgerundet. Die Seiten des Dreiecks waren jedoch vollkommen korrekt. Ebenso gab $W = e^{-x^2}$ verzerrt mit $A = e^{-x^2}$ in befriedigender Weise die zu erwartende Funktion

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{x^2}{2}}.$$

Die Leistung der Entzerrungsmethode zeigen wir an einigen Beispielen. In der oberen Hälfte von Fig. 3 ist eine breite scheinbare Intensitätsverteilung S dargestellt, welche mit der Apparatsfunktion A entzerrt in dritter Annäherung die Doppellinie W_3 ergab. In der unteren Hälfte ist die Ent-

zerrung einer Doppellinie mit ungleichen Komponenten wiedergegeben. Diese rein mathematischen Beispiele dienten nur zur Prüfung der Entzerrung mittels des Integrators. Fig. 4 dagegen zeigt ein der Praxis entlehntes Beispiel. Die Kurve S ist die von einem Prismenspektrographen gegebene Intensitätsverteilung einer durch Starkeffekt verbreiteten Neonlinie ($\lambda = 4957$ Å). Die Kurve A zeigt diese Neonlinie ohne Starkverbreiterung. Weil für den verwendeten Prismenspektrograph die Neonlinie an sich gegen die Apparatsbreite als unendlich schmal betrachtet werden

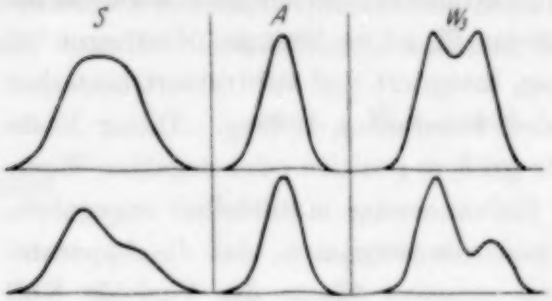


Fig. 3.

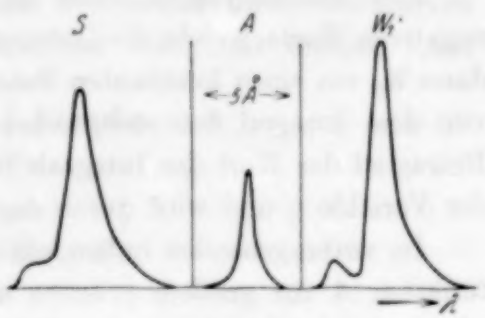


Fig. 4.

kann, gibt A direkt die Apparatsfunktion. Die Entzerrung von S mit A liefert in erster Annäherung die Kurve W_1, welche zeigt, wie die Energie der monochromatischen Linie durch das elektrische Feld über die verschiedenen Wellenlängen verteilt worden ist. Interessant ist das Auftreten der schwachen verbotenen Linie an der Seite der kleinen Wellenlängen[1]).

Die beschriebene Methode ist natürlich nicht auf die Spektroskopie beschränkt. Es gibt sehr viele Fälle von physikalischen Problemen, welche zu Integralgleichungen vom Typus (1) führen. Ein Beispiel ganz anderer Art ist die Entzerrung eines durch die Trägheit eines Meßinstrumentes verwischten Zeitverlaufs irgendeiner Erscheinung. Auch für rein mathematische Probleme, bei welchen Integrale des behandelten Typus numerisch berechnet werden sollen, ist der Integrator[2]) mit Vorteil verwendbar.

[1]) Dieses Beispiel verdanken wir einer Untersuchung von Dr. N. Ryde aus Hälsingborg im hiesigen Institut.

[2]) Die Herstellung des beschriebenen Integrators ist von der Firma P. J. Kipp & Zonen, Delft, in die Hand genommen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Abweichungen von der Summenregel im Spektrum des Strontiums.

Von **W. Kast** zur Zeit in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1932.)

Es werden die Intensitäten der Übergänge $2\,^3P - 4\,^3D$ und $2\,^3P - 2\,^3P'$ von Sr gemessen. Dabei wird eine Störung zwischen den dicht benachbarten Termen $2\,^3P'$ und $4\,^3D$ festgestellt, die sich in einer Schwächung der von P_1' und P_2' und einer Verstärkung der von D_1 und D_2 ausgehenden Linien äußert und als Spin-Bahnstörung gedeutet wird.

Die Tripletterme $(5\,s\,5\,d)\,4\,^3D$ und $(5\,p^2)\,2\,^3P$ von Sr liegen so nahe beieinander, daß die Wellenlängen der beiden Übergänge zu dem Term $(5\,s\,5\,p)\,2\,^3P$ teilweise übereinandergreifen (Fig. 1). Dabei fallen zweimal zwei Linien außerordentlich nahe zusammen, das eine Mal mit den Wellenlängen 4876,06 und 4876,32 Å [Wellenlängen nach Fowler[1])], das andere Mal bei 4832,08 Å, wo bisher noch keine Trennung durchgeführt ist. Es wurden nun die Intensitäten der Linien beider Gruppen gemessen. Dazu wurde im allgemeinen ein Prismenspektrograph (Hilger E 1) benutzt, der in diesem Gebiet eine Dispersion von ungefähr 20 Å/mm hat. Für die beiden engen Linienpaare mußte jedoch das Utrechter 5,5 m-Gitter zu Hilfe genommen werden, dessen Dispersion in der II. Ordnung etwa 1,2 Å/mm beträgt. Die Schwärzungsmarken wurden im ersten Falle durch Stromstärkevariation einer Standardlampe gewonnen[2]), im zweiten Falle wurde dazu eine Hilfsapparatur benutzt, die aus einem kleinen Prismenapparat (Fuess) bestand, auf dessen weitgeöffneten Spalt ein Stufenspalt ab-

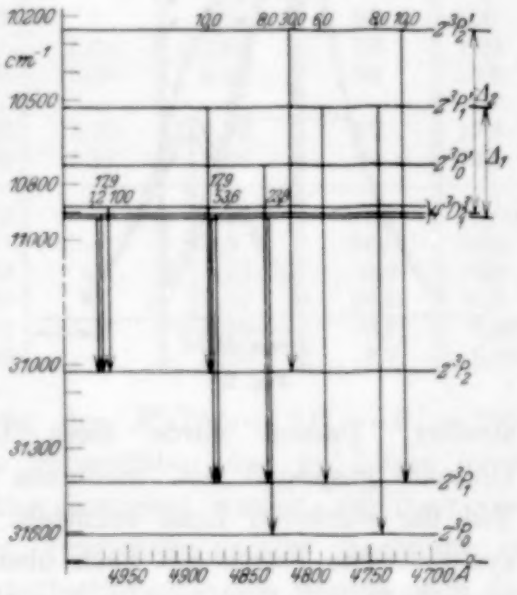


Fig. 1.

[1]) A. Fowler, Report on series in line spektra. London 1922.

[2]) L. S. Ornstein, W. J. H. Moll und H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie. Sammlung Vieweg Nr. 108/109, Braunschweig 1932, S. 80 und 100.

gebildet wurde. Auch hier wurden die Schwärzungsmarken auf dieselbe Platte aufgedruckt, indem diese nach ihrer Belichtung am Gitter in den beschriebenen Apparat eingelegt wurde. Als Lichtquelle diente ein Kohlelichtbogen, dessen Anode ausgebohrt und mit reinem NaCl und einem geringen Zusatz von $SrCl_2$ gefüllt war, der bei den Aufnahmen mit dem Prismenspektrograph 0,3 Mol-% betrug, bei den Aufnahmen mit dem Gitter aber zur Erzielung erträglicher Expositionszeiten. auf 10 Mol-% erhöht werden mußte. Diese Steigerung war möglich, nachdem mit dem Prismenapparat festgestellt worden war, daß bei der höheren Konzentration durch Selbstumkehr nur die stärkste Linie des *pd*-Tripletts um etwa 6% geschwächt wird (siehe auch Tabelle 1). Zugleich ist dadurch ausgeschlossen, daß bei 0,3 Mol-% überhaupt Selbstumkehr vorliegen könnte.

Das Linienpaar bei 4876 Å war mit dem Gitter leicht zu trennen. Die Differenz der Wellenlängen wurde zu 0,22 (statt 0,26) Å bestimmt, und zwar muß die Wellenlänge der *pp'*-Linie um 0,04 Å erniedrigt werden. Das Linienpaar bei 4832 Å dagegen konnte nicht völlig getrennt werden. Jedoch war nach Umzeichnung der Schwärzungskurve in die Intensitätskurve eine Analyse möglich (Fig. 2). Dazu wurde zunächst der jedenfalls ungestörte untere linke Teil der Kurve an der höchsten Ordinate gespiegelt und dann der rechte Flügel der schwächeren Linie einschließlich des Gipfels durch Subtraktion konstruiert. Darauf wurde diese Linie ihrerseits an ihrer höchsten Ordinate gespiegelt und wiederum durch Subtraktion der obere rechte Teil der stärkeren Linie ermittelt. Man erhält so für diese eine unsymmetrische Kurve mit nach oben links abweichender Mittellinie und wiederholt deshalb die ganze Konstruktion mit immer weiter nach links geschobener Mitte der starken Linie, bis für diese eine symmetrische Kurve resultiert; und es ist befriedigend, daß dann auch die beiden Halbwertsbreiten von derselben Größe sind. Bei dieser sukzessiven Methode bleibt die Wellenlängendifferenz weitgehend erhalten, während das Intensitätsverhältnis sich fortschreitend verkleinert. Die Wellenlängendifferenz ergab sich so zu 0,07 Å, die Wellenlängen einzeln zu 4832,20 Å für die *pp'*-Linie und 4832,13 Å für die *pd*-Linie.

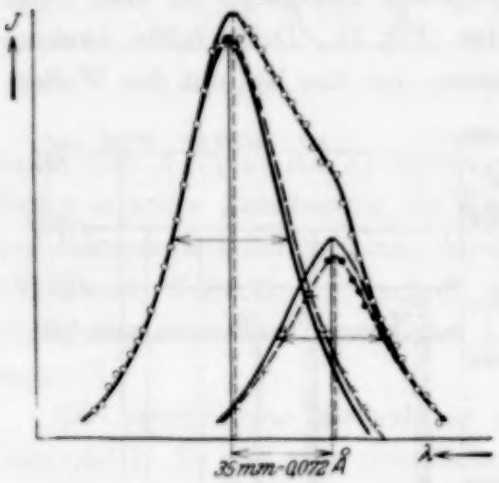


Fig. 2.

Die Intensitäten der Linien folgen in beiden Gruppen im wesentlichen der theoretischen Erwartung (Tabelle 1); jedoch fällt auf, daß in dem pd-Triplett die Linie $4\,^3D_1 \to 2\,^3P_2$ im Verhältnis zu den anderen deutlich zu schwach ist, während in der pp'-Gruppe die Linie $2\,^3P_0' \to 2\,^3P_1$ in gleicher Weise zu stark ist. Die Tabelle läßt zugleich erkennen, daß die Streuung der Intensitätswerte bei den pp'-Linien erheblich größer ist als bei den pd-Linien, doch liegt die Abweichung der genannten Linie mit 15% noch deutlich außerhalb der Fehlergrenze. Die Linie 4972 Å der pd-Gruppe ist bei 0,3 Mol-% $SrCl_2$ nicht genau zu messen, weil sie noch in den Fuß der durch die lange Belichtung stark verbreiterten Na-Linie 4979 Å hineinfällt. Bei 10 Mol-% $SrCl_2$ verschwindet diese Schwierigkeit wegen der kürzeren Belichtung.

Tabelle 1.

Linie		Intensität				
Übergang	Wellenlänge	Konzentration		Mittel		theor.
		0,3 Mol-%	10 %	gemessen	rel.	
$4\,^3D_3 \to 2\,^3P_2$	4962,24	8,40 8,41 8,42	[7,95]	8,41	88	100
$4\,^3D_2 \to 2\,^3P_2$	4967,93	-1,5 -1,5 -1,5	1,64	1,64	17	17,9
$2\,^3P_1$	4872,49	5,16 5,10 5,07	5,09	5,11	54	53,6
$4\,^3D_1 \to 2\,^3P_2$	4971,65	— — —	—	—	—	1,2
$2\,^3P_1$	4876,06	1,62 1,57 1,60	1,56	1,58	17	17,9
$2\,^3P_0$	4832,13	2,42 2,26 2,16	2,27	2,28	24	23,8
$2\,^3P_0' \to 2\,^3P_1$	4832,20	2,96 3,06 3,12	—	3,05	9,2	8,00
$2\,^3P_2' \to 2\,^3P_2$	4811,87	10,5 10,8 11,0	—	10,8	32,0	30,0
$2\,^3P_1$	4722,27	3,10 3,49 3,20	—	3,27	9,8	10,0
$2\,^3P_1' \to 2\,^3P_2$	4876,28	3,73 3,29 3,48	—	3,50	10,5	10,0
$2\,^3P_1$	4784,39	2,29 2,24 2,03	—	2,19	6,6	6,00
$2\,^3P_0$	4741,99	2,62 2,46 2,59	—	2,55	7,7	8,00

Wegen der großen Aufspaltung des P'-Terms ($P_0' - P_1' = 206$, $P_0' - P_2' = 481\ \mathrm{cm}^{-1}$) mußten die Intensitäten der pp'-Linien noch mit dem sogenannten Boltzmannfaktor korrigiert werden, um ihrer verschieden starken Anregung bei der Versuchstemperatur Rechnung zu tragen. Dazu erfolgte die Temperaturbestimmung des Bogens nach der Methode von Ornstein und Brinkman[1]) aus der Messung des Verhältnisses der Intensitäten der Bandenköpfe der CN-Banden bei 3884 Å. Weil jedoch die Temperatur des verwendeten Bogens wegen der hohen Na-Konzentration zu tief war, als daß CN-Banden auftreten konnten, wurde so verfahren, daß das Verhältnis der Intensitäten der beiden aufeinanderfolgenden Glieder der diffusen Nebenserie des Na 4983/79 und 4669/65 Å

[1]) L. S. Ornstein u. H. Brinkman, Proc. Amsterdam **34**, 33, 1931.

einmal auf den Sr-Platten ausgemessen und zum anderen in einem genügend heißen Bogen (Füllung aus Kohlepulver und 10 Mol-% NaCl) bestimmt wurde, in dem die CN-Banden eine Temperaturbestimmung zuließen. Die Versuchstemperatur ergab sich so zu 3500° abs., die Korrektionsfaktoren für die Terme P_1' und P_2' zu 1,10 bzw. 1,23.

Nachdem nun ausgeschlossen ist[1]), daß es sich bei der Schwächung der stärksten pd-Linie um Selbstumkehr handelt, kann man an einen kausalen Zusammenhang beider Intensitätsstörungen denken. Da aber Störungen benachbarter Terme jedenfalls nur bei gleicher innerer Quantenzahl auftreten können und es sich bei den beiden auffallenden Linien gerade um die Übergänge von den Termen D_3 und P_0' handelt, muß man das experimentelle Ergebnis nun so auffassen, daß gerade diese beiden Linien ungestörte Intensität zeigen, während die von D_1 und D_2 verstärkt, die von P_1' und P_2' geschwächt sind. Man kann nun bei diesen Termen infolge einer Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn tatsächlich eine Intensitätsstörung erwarten, obgleich das Intervallverhältnis der $4\,^3D$-Terme normal ist, da die Intervallstörung zweiter, die Intensitätsstörung dagegen erster Ordnung ist[2]) [3]). Die Größe δ des Betrages, den dabei die Linien des stärkeren Übergangs an die entsprechenden des schwächeren abgeben, bestimmt sich im vorliegenden Falle bis auf eine Konstante aus dem folgenden Ausdruck für die inneren Quantenzahlen[4]):

$$\sqrt{j\,(j+1)\,(j+4)\,(3-j)}.$$

Sie ist weiterhin proportional der Wurzel aus dem Produkt der ungestörten Intensitäten $\sqrt{J \cdot J'}$ und umgekehrt proportional dem Abstand Δ der sich störenden Terme. Man erhält also

für $j = 1$: $$\delta = c \cdot \frac{2\sqrt{5}}{\Delta_1} \cdot \sqrt{J \cdot J'},$$

für $j = 2$: $$\delta = c \cdot \frac{6}{\Delta_2} \cdot \sqrt{J \cdot J'},$$

oder mit

$$\Delta_1 = 4\,^3D_1 - 2\,^3P_1' = 393$$

---

[1]) Siehe oben.

[2]) Ich habe Herrn Prof. H. A. Kramers für diesen Hinweis zu danken, ebenso wie für die Mitteilung der unten benutzten Formeln.

[3]) Die starke Intervallstörung des $2\,^3P'$-Terms kann mit der hier betrachteten Störung nichts zu tun haben. Sie könnte etwa von $(5\,p^2)$-Singulettermen herrühren.

[4]) H. H. Johnson, Phys. Rev. **38**, 1628, 1931, insbesondere S. 1635.

und

$$\Delta_2 = 4\,{}^3D_2 - 2\,{}^3P_2' = 654,$$

und mit $c' = \frac{c}{15}$

für $j = 1$: $\delta = c' \cdot 0{,}16 \cdot \sqrt{J \cdot J'}$,

und für $j = 2$: $\delta = c' \cdot 0{,}13 \cdot \sqrt{J \cdot J'}$.

Tabelle 2.

P D				*P P'*				Störung	
Intensitäten				Intensitäten					
normal J		gemessen	Differenz	normal J'		gemessen	Differenz	$\sqrt{J \cdot J'}$	theor.
(100) = 8,41		8,41	± 0	(8,00) = 3,05		3,05	± 0	—	0,00
(17,9)	1,50	1,64	+ 0,14	(30,0)	11,4	10,8	− 0,6	4,15	0,57
(53,6)	4,51	5,11	+ 0,60	(10,0)	3,81	3,27	− 0,54	4,15	0,57
								$j = 2$	
(1,20)	0,10	—	—	(10,0)	3,81	3,50	− 0,31	0,62	0,11
(17,9)	1,50	1,58	+ 0,08	(6,00)	2,29	2,19	− 0,10	1,86	0,32
(23,8)	2,00	2,28	+ 0,28	(8,00)	3,05	2,55	− 0,50	2,47	0,42
								$j = 1$	

Die Tabelle 2 gibt den Vergleich zwischen Rechnung und Experiment. Die ungestörten Intensitäten sind hierbei so gewonnen, daß die Intensitäten der beiden ungestörten Linien gleich 100 bzw. 8,00 gesetzt und auf dieser Grundlage die anderen Werte aus den theoretischen Intensitäten berechnet wurden. Die Übereinstimmung ist angesichts der großen Fehler, den diese kleinen Differenzen haben können, sicher befriedigend. Daß die Störungen entsprechender Linien sich gegenseitig gut aufheben, erkennt man auch daran, daß die Summenregel für die $2\,{}^3P$-Terme auf 3% genau erfüllt ist, wenn man alle Linien zusammennimmt, die von den $4\,{}^3D$-Termen und den $2\,{}^3P'$-Termen herkommen. Für die Linien dieser Terme einzeln ergeben sich dagegen Abweichungen von etwa 8%.

Ich habe der Rockefeller Foundation New York zu danken, die mir den Aufenthalt in Utrecht ermöglicht hat, ebenso Herrn Prof. L. S. Ornstein für die freundliche Bereitstellung der Hilfsmittel seines Instituts und Herrn P. J. Bouma für seine Hilfe bei den Versuchen.

Utrecht, Oktober 1932.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium — Einstein-Institut — Potsdam.)

Über eine die *D*-Linien des Natriums begleitende diffuse Bande.

Von **K. Wurm** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Oktober 1932.)

Eine Bogenentladung durch Na-Dampf hoher Dichte zeigt eine starke, diffuse Bande im Anschluß an die *D*-Linien nach kurzen Wellen. Dieselbe wird einem Na_2-Polarisationsmolekül zugeschrieben. Die Anordnung des Bogens, der bei anderen Metalldämpfen (Tl, Mg, Ca) ähnliche Banden zeigt, wird kurz skizziert. Beim Na ist eine grobe Abschätzung der Dissoziationsenergie möglich, die sich zu ungefähr $^1/_{10}$ Volt ergibt.

Die Molekülabsorption des Natriumdampfes zeigt bekanntlich eine ganze Reihe von Bandensystemen, die sämtlich den Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ *g* gemeinsam haben. Die Bindungsenergie dieses Zustandes, der in zwei normale Na-Atome dissoziiert und antiparallele Stellung der Bindungselektronen voraussetzt, beträgt 0,76 Volt. Die Dissoziationsenergien der angeregten Elektronenzustände sind von derselben Größenordnung. Beim Zusammenführen zweier im Grundzustand ($2\,S_g$) befindlicher Na-Atome kann sich nun neben dem $^1\Sigma_g^+$ Term noch ein zweiter $^3\Sigma_u^+$ ergeben (parallele Spinstellung), von dem zu erwarten ist, daß er für das Gebiet der Ruhelage des stabilen $^1\Sigma_g^+$-Zustandes Abstoßung zeigt, dagegen aber bei etwas größeren Werten des Kernabstandes ein flaches Potentialminimum aufweist. Diese Potentialmulde, welche die Möglichkeit zur Bildung locker gebundener Moleküle gibt, wird durch die gegenseitige Polarisation der Atome hervorgerufen. Für die angeregten Molekülzustände sind ebenfalls solche Polarisationsverbindungen zu erwarten. Nach Eisenschitz und London[1]) nehmen die Polarisationskräfte mit wachsendem Kernabstand *r* mit $1/r^7$ ab. Für kleine *r*-Werte treten sie nicht in Erscheinung, da dort allgemein die sogenannte homöopolaren Resonanzkräfte größenordnungsmäßig stark überwiegen. Die letzteren haben jedoch wegen ihrer Abnahme proportional $e^{-\alpha r}$ viel geringere Reichweite als die Kräfte der gegenseitigen Polarisation.

[1]) R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1930.

Da die Bindungsenergien der Polarisationskräfte gering sind, so liegen die Banden solcher Polarisationsmoleküle in direkter Umgebung der Atomlinien, was man sich bekanntlich leicht an Hand der Franckschen Potentialkurven klar machen kann. Bei den Dämpfen von Quecksilber, Cadmium und Zinn, die sonst als einatomig gelten, sind solche Emissionen bzw. Absorptionen seit längerer Zeit bekannt. Ein gewisser kleiner Prozentsatz des Dampfes ist also in der Form von Molekülen lockerer Bindung vorhanden. Bei den Alkalien hat zuerst H. Kuhn[1]) sichere Anzeichen der Existenz solcher Moleküle, die neben den Molekülen echter Bindung bestehen, in Absorption in der Gestalt von Bandenstrukturen, die sich an die Absorptionslinien der Atome anlagern, gefunden. In der Gegend der ersten Serienglieder können die Banden bei Kuhn nicht klar erkannt werden, da sich dort die Absorption der Moleküle echter Bindung stark überlagert. Auf dem Wege der Fluoreszenz haben jedoch Jabłoński und Pringsheim[2]) bei den *D*-Linien des Natriums Andeutungen einer Emission von Polarisationsmolekülen gefunden. Die Fluoreszenz von Na-Dampf hoher Dichte zeigt nach Jabłoński und Prinsgheim eine Emission, die um 0,5 Å nach kurzen Wellen gegen die eigentlichen *D*-Linien verschoben ist bzw. sich um 0,5 Å nach kurzen Wellen erstreckt und nicht mit der Atomemission identisch ist.

Verfasser hat in einer Bogenentladung durch Natriumdampf hoher Dichte bei Anwesenheit eines Zusatzgases (Argon oder Stickstoff von 20 bis 30 cm) eine starke, diffuse Bande erhalten, die sich direkt an die *D*-Linien nach kurzen Wellen anschließt und die möglicherweise die vollständige Ausprägung der Bandenemission darstellt, von der Jabłoński und Pringsheim den unmittelbar an den *D*-Linien liegenden stärksten Teil in Fluoreszenz beobachteten. Für die Identität spricht die Tatsache, daß die Bande in der Umgebung der Bogenentladung stark in Fluoreszenz zu beobachten ist. Da jedoch im angeregten Zustande eine ganze Reihe von Termen möglich sind, die mit dem einzigen locker gebundenen Grundzustand $^3\Sigma_u^+$ kombinieren können, so bleibt die Identifizierung unsicher. Eine Verbindung zwischen Natrium und dem Zusatzgas kommt als Träger nicht in Frage, da die Struktur von der Art des Zusatzgases (Argon oder Stickstoff) unabhängig ist, und die Bande stets erst dann auftritt, wenn der Dampfdruck des Natriums beträchtlich ist. Sobald die Bande im Bogen emittiert wird, erscheint dieselbe auch in der Umgebung desselben, wie schon oben erwähnt

[1]) H. Kuhn, Naturwissenschaften **18**, 332, 1930; ZS. f. Phys. **76**, 782, 1932.
[2]) A. Jabłoński u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **70**, 593, 1931; **73**, 281, 1931.

wurde, im Fluoreszenzleuchten. In Fig. 1 ist die Bande reproduziert, die Kante liegt bei λ 5490. Es sei noch darauf hingewiesen, daß in der Figur die Kantenfolge nach langen Wellen keine Emission darstellt, sondern durch die Absorption der echt gebundenen Moleküle auf der langwelligen Verbreiterung der D-Linien hervorgerufen wird.

Die Lichtquelle, in der die Bande beobachtet wurde, ist in den Hauptzügen in Fig. 2 skizziert. Ein Bogen zwischen festen Elektroden brennt dicht über dem mit Na-Metall bedeckten Boden eines zylindrischen Gefäßes aus Stahl oder Porzellan, welches in seinem unteren Teil durch eine Heizwicklung auf höhere Temperatur gebracht werden kann. Gefäß und Heizvorrichtung sind durch einen Überwurf geschützt, der unten in einen Metallschliff übergeht. Der Ofen mit den Elektroden ist in ein kühlbares Vakuumgefäß[1]) eingesetzt (siehe Fig. 2). Die Elektroden bestehen aus Wolfram

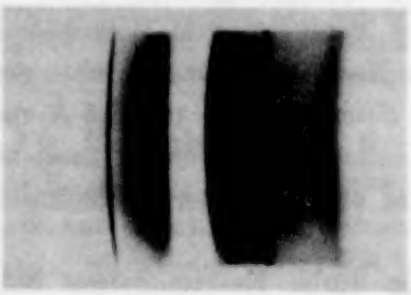


Fig. 1.

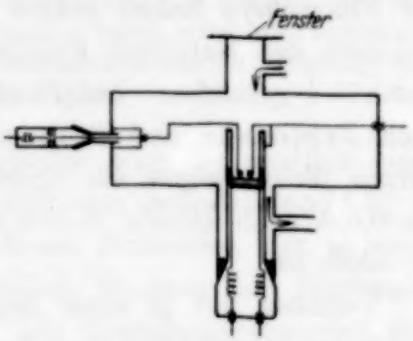


Fig. 2.

(Anode) bzw. einem Wolfram-Thoriumgemisch (Kathode), eine derselben sitzt fest am Gefäß, die andere kann durch einen eingekitteten Schliff von außen bewegt und mit der ersten in Berührung gebracht werden[2]). Das oben angebrachte Beobachtungsfenster wird durch Zirkulation des Zusatzgases gegen Beschlagen geschützt. Ein seitlich am oberen Ansatzrohr vorhandener Schliff (in der Figur nicht angegeben) ermöglicht noch eine Nachfüllung des Ofens ohne Öffnen des Gefäßes. Der Bogen brennt ruhig über mehrere Stunden. Eine Nachfüllung erübrigt sich meist, da das verdampfte Metall sich zum größten Teil wieder innerhalb des Ofens an den Wänden niederschlägt und nach unten tropft.

---

[1]) Es handelt sich um ein horizontal gelegtes Vakuumgefäß, wie solche häufig benutzt werden, um einen Bogen zwischen festen Elektroden unter vermindertem Druck zu beobachten.

[2]) Für die liebenswürdige Überlassung einer Reihe solcher Elektroden ist Verfasser der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung der Osram A.-G. zu Dank verpflichtet.

Die Emission dieses Bogens ergibt nun allgemein und unabhängig vom Zusatzgas — es sind weiterhin noch Tl, Mg und Ca untersucht worden — an den ersten Gliedern der Resonanzserien (λ 5890 (5896), λ 3775, λ 2852, λ 4226) vollständig diffuse Banden ähnlicher Art, wie Fig. 1 eine solche bei den *D*-Linien zeigt[1]). Die Ausdehnung der Banden variiert von Element zu Element. Die höheren Serienglieder oder genauer gesagt Übergänge zwischen höheren Termen zeigen dagegen vorwiegend dicht an die Linien gelagerte Kantenfolgen von drei, vier oder fünf Gliedern. Alle Glieder der Resonanzserie erfahren eine strukturlose Verbreiterung nach langen Wellen. Nicht sämtliche Linien einer Serie zeigen die an die Linien gelagerten Kantenreihen, sondern nur bestimmte, vorzugsweise die weiter im Ultraviolett liegenden.

Der diffuse Charakter der Bande λ 5490 läßt sich in Fig. 1 deutlich erkennen. Die Intensität ist in der direkten Nachbarschaft der *D*-Linien am stärksten, fällt dann ab, um etwa 100 Å vor der Kante nochmals anzusteigen[2]). Ausdehnung und Struktur der Bande sind temperaturunabhängig. Es läßt sich dies aus der Tatsache schließen, daß eine Steigerung der Stromstärke des Bogens von 0,5 bis 7 Ampere keine Änderung der Emission zeigt. Wird die Temperatur des Ofens über Rotglut gesteigert, so verschwindet die Bande infolge Reabsorption. Am besten ausgeprägt erscheint die Bande bei Ofentemperaturen von etwa 500° C und Stromstärken von 2 bis 3 Amp. Die angegebene Temperatur von 500° C, die mit einem Thermoelement gemessen wurde, bezieht sich auf die Wandteile am Boden des Gefäßes, im Bogen selbst und dessen direkter Umgebung ist die Temperatur sicherlich wesentlich höher. Die Fluoreszenz erscheint am stärksten am Boden über der Fläche des flüssigen Natriums und den unteren Teilen der Gefäßwand, also an den Stellen, von denen aus das Metall verdampft. Sie tritt ziemlich plötzlich bei Steigerung der Temperatur von 400 bis 500° auf, was zeigt, daß wesentlich die Druckzunahme des Natriums dafür verantwortlich ist.

Über die beiden an der Emission beteiligten Elektronenzustände läßt sich zunächst sagen, daß für denselben Wert des Kernabstandes r die Potentialkurve des unteren Zustandes tiefer unter dem zugehörigen Atomniveau liegt als die des oberen Zustandes und dann weiterhin, daß der

[1]) Bei Benutzung von Wasserstoff als Zusatzgas treten mit großer Intensität die Hydridspektren auf.

[2]) Genau dasselbe Bild zeigt die Begleitbande der Tl-Linie λ 3775; diese wie auch die analogen Banden bei Mg und Ca sind auch in Absorption aufgenommen worden und zeigen hier dieselbe Struktur wie in Emission.

obere Zustand für die Gegend der Potentialmulde des unteren Abstoßung zeigen muß (vgl. Fig. 3). Ersteres folgt aus der Ausdehnung der Bande nach kurzen Wellen, das zweite aus dem diffusen Charakter der Bande. Die Emission in der Kantengegend entspricht den Übergängen, die in Fig. 3 durch den vom Punkte A ausgehenden Pfeil angedeutet sind. Die Übergänge enden im tiefsten Schwingungsniveau des unteren Terms und werden deshalb verstärkt auftreten. Da der Punkt A nicht scharf definiert ist, so entsteht an Stelle einer kurzen Bande mit scharfer Kante eine Intensitätsfluktuation. Die Emission geht also nach dem Verlauf der Kurve II von einem Stoßzustand zweier Atome aus. Von diesen ist das eine Atom neutral, das andere im angeregten $2\,^2P$-Zustand, dem Anfangszustand der D-Linien. Die grüne Fluoreszenz kommt ebenfalls durch Stoß zustande, nur ist in diesem Falle das eine Atom nicht durch Elektronenstoß, sondern durch Strahlung angeregt. Daß die Fluoreszenz stark auftritt, ist nach der Anordnung der Lichtquelle verständlich. Dem von Jabłoński und Pringsheim beobachteten Teil der Bande würden Übergänge entsprechen, die rechts von dem vom Punkte B ausgehenden Pfeile liegen. Es ist zu erwarten, daß diese besonders intensiv auftreten, da beträchtlich mehr Atompaare bis zum Punkte B gelangen als darüber hinaus, da hinter B das Potential steiler ansteigt.

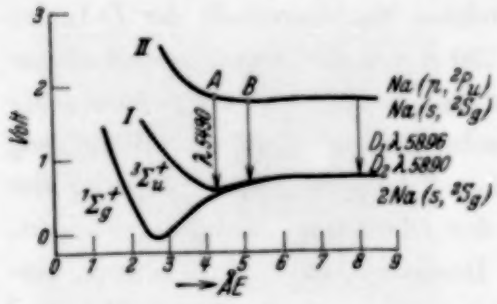


Fig. 3.

Über die Größe der Dissoziationsenergie D des $^3\Sigma_g^+$-Zustandes läßt sich mit Sicherheit nur sagen, daß diese kleiner als 0,15 Volt sein muß. Diesem Betrage entspricht die Differenz zwischen Bandkante und D-Linie. Die außerordentliche Intensität und vor allem das plötzliche Auftreten der Fluoreszenz an den Gefäßwänden läßt vermuten, daß die mittlere Translationsenergie schon bei tieferen Temperaturen ausreichen würde, um im Stoß den Punkt A der Potentialkurve II zu erreichen. Nimmt man dieses als zutreffend an, so hat man den Wert von D zwischen 0,07 und 0,15 Volt zu suchen. Margenau[1]) hat das Polarisationspotential zweier Natriumatome theoretisch zu bestimmen versucht und findet $E = 790/r^6$ Volt. Legt man den Wert von $^1/_{10}$ Volt zugrunde, so ergibt sich danach der Kernabstand für das tiefste Schwingungsniveau zu 4,4 Å, ein Wert, der durchaus verständlich erscheint.

[1]) H. Margenau, Phys. Rev. **37**, 1425, 1931.

Für die diffusen Banden an den Resonanzlinien von Tl, Mg und Ca versagt obiger Weg der Abschätzung der Dissoziationsenergie, da hier die Ausdehnung der Banden so gering ist, daß die mittlere Translationsenergie bei den Temperaturen, bei welchen die Banden beobachtet werden, von derselben Größe bzw. größer ist als die Energiedifferenz zwischen Bandkante und Linie. Um in diesen Fällen den nötigen Dampfdruck zu erhalten, muß der Ofen auf 1000 bis 1200° C geheizt werden. Das andere vorliegende Material kann erst dann näher diskutiert werden, wenn dasselbe durch Aufnahmen größerer Dispersion ergänzt ist.

Schiefe Initialemission von Glühelektronen aus kristallinisch rauhen Metalloberflächen.

Von **H. Seemann** in Freiburg i. Br.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1932.)

Infolge ihrer kristallinischen Rauhigkeit (Rundfeilenstruktur) emittieren Wolframglühdrähte ausschließlich von Kristallfazetten, die stark gegen die Drahtachse geneigt sind, und zwar im Augenblick des Austritts senkrecht zu diesen mikroskopischen Flächen. Diese Initialdivergenz der Emissionsbahnen von der allgemeinen radialen Kraftlinienrichtung im Zylinderfelde des Drahtes wird bis zur Anode zwar immer geringer, verschwindet aber grundsätzlich nie. Sie bleibt beträchtlich, weil die Feldstärke in den Kristallitfurchen des Drahtes, in dem die Mikrokraftlinienfelder stark gekrümmte Bahnen haben, groß ist im Verhältnis zu der im größten Teil des Gesamtfeldes bis zur Anode herrschenden. Die Emissionsbahnen der Elektronen schneiden sich daher auch in relativ großer Entfernung vom Glühdraht noch unter Winkeln von einigen Grad, wegen der genauen Querrichtung der Kristallfurchen jedoch nur innerhalb von Axialebenen des Drahtes. Der Nachweis wird mit Lochkameraaufnahmen des Elektronenbündels selbst erbracht, wie auch mit Lochkameraaufnahmen des Röntgenbrennflecks, der von Bündeln schneller Elektronen auf ebene Anoden projiziert wird. Die Brennfleckbilder zeigen makroskopisch eine ähnliche Struktur wie die Drahtoberfläche mikroskopisch.

Die Bahnen von Elektronen, die aus beliebiger Richtung in ein beliebiges elektrisches Feld eintreten, können sich nur asymptotisch den Kraftlinienrichtungen annähern, wie ein fallender Körper im Schwerefeld. Sie können sich daher auch unter allen möglichen Richtungen schneiden, während Kraftlinien sich grundsätzlich nicht schneiden. Derartige Elektronenbahnen wurden indessen auch in dem Falle beobachtet, in dem Kraftlinien und Elektronenbahnen von Anfang bis zu Ende zusammenfallen sollten, im Zylinderkondensator, dessen Innenelektrode der Glühdraht bildet. Als Erklärung blieb von vornherein nur die Möglichkeit, daß die Austrittsrichtung der Elektronen stark von der Radialrichtung des Zylinderdrahtes abweicht, und daß die Beschleunigung in dieser Anfangsrichtung einen beträchtlichen Teil der gesamten Beschleunigung ausmacht.

Daß die Glühelektronen eines Wolframdrahtes beliebiger Form, der sich gegenüber einer Anodenplatte befindet, nicht den Kraftlinien folgen können, erhellt ohne weiteres aus der Fig. 1, in der die Niveauflächen und Kraftlinien zwischen einem Glühdraht und einer ebenen Platte in den Dimensionen, wie sie beispielsweise in einer Röntgenröhre vorkommen, eingetragen sind. Man sieht, daß über 50% des Feldes in nächster Nähe des Glühdrahtes liegt und daß die emittierten Elektronen fast ihre volle Endgeschwindigkeit

schon auf dem ersten Viertel ihrer Bahn erreicht haben. Da die Kraftlinien auf dieser ersten Wegstrecke fast geradlinig sind, so sind bis dahin auch die Elektronenbahnen geradlinig. Eine Ablenkung aus dieser Bahn erfolgt erst in dem Teil des Feldes, in dem die Kraftlinien, wie man sieht, stark gekrümmt sind. In diesem Gebiet wird aber nur noch 10% der gesamten Spannung durchlaufen, so daß die Elektronen, die bereits 90% ihrer Endgeschwindigkeit besitzen, nur noch wenig von ihrer geradlinigen Bahn abgelenkt werden.

Die Fig. 1 zeigt außerdem, daß die radiale Verteilung der Kraftlinien um den Draht herum fast rotationssymmetrisch ist. Daraus ergibt sich, daß die Elektronen von der Rückseite des Drahtes auf Wegen, die viel größer sind als die der Kraftlinien, schließlich auf die Platte fallen. Sie sind so groß, daß es Schwierigkeiten hätte, in einem Vakuumgefäß eine so große Platte gegenüber einem Draht aufzustellen, daß alle radial vom Draht ausgehenden Elektronen von der Platte und nicht von den Wänden aufgefangen werden, vorausgesetzt, daß man die Dimensionsverhältnisse der Fig. 1 wählte.

Das geometrisch einfachste Mittel, um die Elektronen von der Rückseite des Drahtes auf möglichst kurzen Bahnen auf die Anodenplatte zu befördern, ist die Verwendung einer ebenen Hilfskathodenplatte, die man auf der der Anodenplatte gegenüberliegenden Seite des Drahtes aufstellt und mit dem Draht verbindet, wie Fig. 2 es zeigt.

Wie man sieht, werden die der Anode gegenüberliegenden Kraftlinien des Drahtes von der Hilfsplatte weit auseinandergebogen und entsprechend das Potentialgefälle an dieser Stelle des Feldes stark herabgesetzt. Die dort austretenden Elektronen erfahren demnach auf ihrer Anfangsbahn pro Millimeter nur geringe Beschleunigung und folgen daher der gleichfalls starken Krümmung der Kraftlinien weit besser als in dem Fall der Fig. 1. Das Resultat ist die Erzeugung eines kleinen Brennflecks auf der Anode A.

Die experimentelle Untersuchung dieses Brennflecks, der bei schnellen Kathodenstrahlen Röntgenstrahlen aussendet, ist sehr einfach möglich, indem man Lochkameraaufnahmen vom Brennfleck macht. Die geometrische Form wie auch die Dichteverteilung der Elektronen im Brennfleck entspräche genau der Elektronenverteilung, da die Elektronen alle mit gleicher Endgeschwindigkeit auf die Anode auffallen, wenn nicht eine Reflexion der primären Elektronen stattfände, die wiederum einen Brennfleck erzeugen, der sehr viel größer ist als der primäre und sich dem Primärfleck überlagert. Da der Sekundärbrennfleck aber sowohl wegen seiner Größe als auch wegen der Zahl und Geschwindigkeit der reflektierten

Elektronen eine um Größenordnungen geringere Flächenhelligkeit besitzt, so stört er die Analyse des Primärfleckes praktisch kaum[1]).

Bei der experimentellen Nachprüfung der obigen, ohne weiteres plausiblen Verhältnisse bot sowohl die Frage des zur Verfügung stehenden

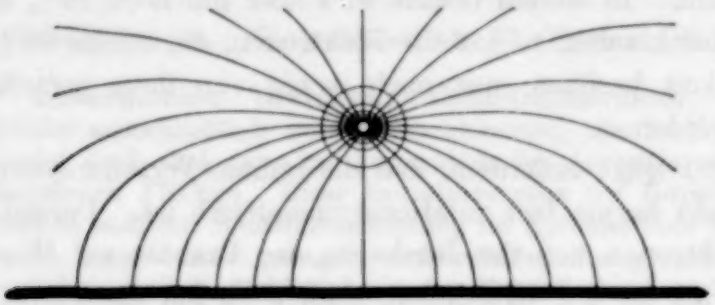


Fig. 1.
Elektrostatisches Feld zwischen einem negativ geladenen zylindrischen Glühdraht und einer geerdeten unendlich großen ebenen Platte, in 10 gleiche Potential-Intervalle geteilt. Die Bahnen der emittierten Elektronen fallen nur bis etwa zum äußersten Niveauzylinder, wo sie schon 90% ihrer V-Geschwindigkeit erreicht haben, mit den Kraftlinien zusammen. Darüber hinaus verlaufen sie geradliniger als die Kraftlinien und treffen schräg auf die Anode auf.

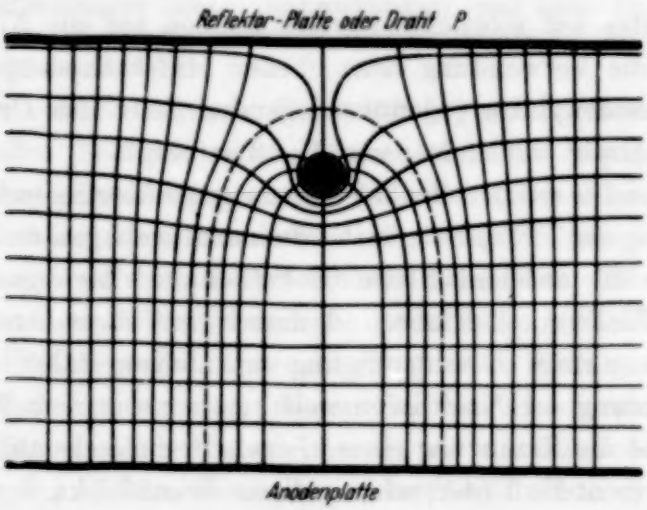


Fig. 2.
Wirkung einer Platte oder eines in der Zeichenebene gespannten Drahtes von gleichem Potential wie der Glühdraht (schwarzer Kreis) auf das Feld der Fig. 1. Die gesamten Kraftlinien der Fig. 1 werden auf den engen Raum zwischen den gestrichelten Kurvenästen zusammengedrängt, die Elektronenbahnen dagegen nicht in gleichem Maße, aber doch vollständig und scharf begrenzt, wie die Figuren 4 bis 8 zeigen.

Entladungsraumes als auch die Wirkung der Haltedrähte des Glühdrahtes auf die Feldverteilung gewisse technische Schwierigkeiten. Es galt, ein

[1]) Vgl. H. Seemann u. K. F. Schotzky, ZS. f. Phys. **71**, 1—25, 1931.

möglichst genau geradliniges Glühdrahtstück möglichst genau parallel der Anodenplatte A aufzuspannen und dafür zu sorgen, daß es sich unter der Wirkung der thermischen Ausdehnung als auch der elektrostatischen Anziehung nicht krümmte.

Es zeigte sich alsbald, daß die glücklichste Lösung die war, ein möglichst kurzes Glühdrahtstück zu benutzen und in dicken, gut wärmeleitenden Haltedrähten auszuspannen, die auf je 1 cm Länge die geradlinige Verlängerung des Glühdrahtes bildeten, also senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 1 verliefen. Der Glühdraht selber war etwa 5 mm lang. Diese Anordnung bewirkte, daß der Glühdraht auf dem größten Teil seiner Länge kalt blieb und nur in der Mitte auf eine Länge von schätzungsweise 1 bis 2 mm weiß glühte und Elektronen emittierte. Auf diese Weise konnte ein kreisscheibenförmiges Elektronenbündel koaxial um den Draht erzeugt werden, dessen Zentrum das kurze glühende Drahtbündel bildete.

Das elektrostatische Feld um den Draht herum war bei dieser Anordnung zu beiden Seiten der Elektronenscheibe auf eine hinreichend große Entfernung dasselbe, wie es in Fig. 1 dargestellt ist.

Die Lochkameraaufnahme eines bei dieser Anordnung ohne Hilfskathodenplatte entstandenen Brennflecks in einer zylindrischen Metall-

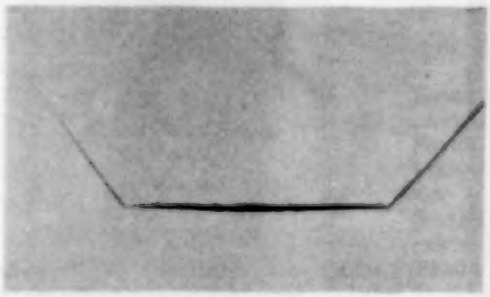


Fig. 3.
Lochkamerabild eines Elektronenbrennflecks auf dem ebenen Boden und den Seitenwänden einer Metallröhre, erzeugt mit einer Glühdrahtanordnung wie in Fig. 1. Der Glühdraht ist etwa 5 mm oberhalb der Mitte des Brennflecks senkrecht zur Figurenebene geradlinig gespannt zu denken. Er glühte nur auf einem punktförmigen Stück senkrecht über der Brennfleckmitte mit Emissionstemperatur.

Fig. 4.
Lochkamerabild eines Brennflecks bei gleicher Anordnung wie bei Fig. 3, jedoch mit einer Reflektorplatte wie in Fig. 2 aufgenommen, so daß der Brennfleck von Fig. 3 zusammengedrängt auf der Mitte des ebenen Bodens der Metallröhre erscheint.

röntgenröhre von 45 mm Innendurchmesser und ebenem Boden als Antikathode zeigt Fig. 3. Man sieht in der Mitte ein geradliniges Stück, das auf den ebenen Boden der zylinderförmigen Hohlkathode projiziert ist. In der Mitte ist es heller als an den Enden, ein Beweis, daß hier die Elektronen

dichter auffallen. Dieser Teil des Brennflecks liegt senkrecht gekreuzt zur Drahtachse und bildet die Projektion des kreisscheibenförmigen Elektronenbündels, das vom Glühdraht ausgeht. Die schrägen Verlängerungen

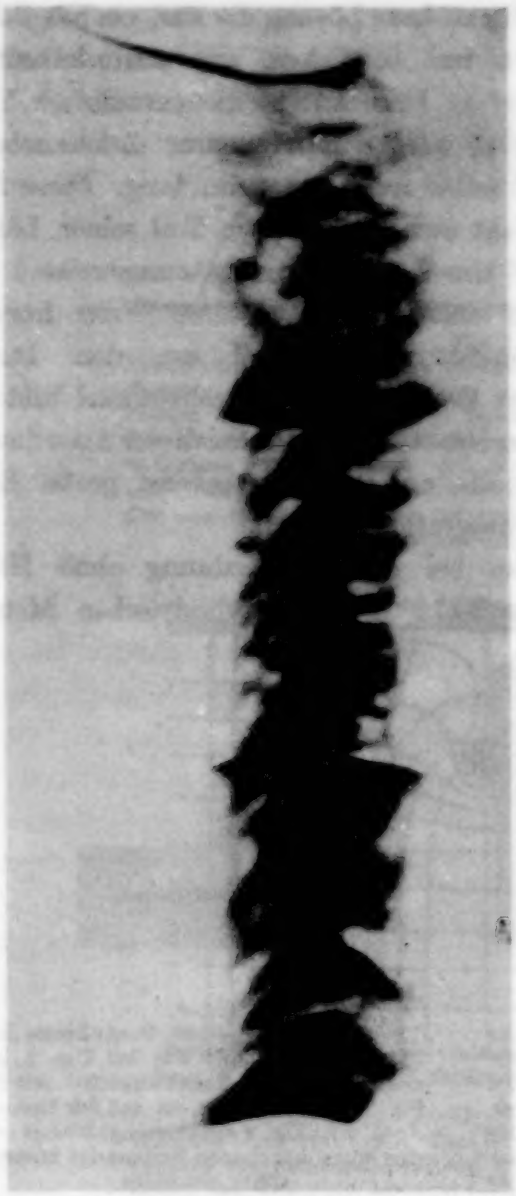


Fig. 5.

Fig. 6.

Lochkamera-Aufnahmen der Brennflecke zweier gewöhnlichen Wolfram-Glühdrähte von 0,2 mm Dicke und etwas verschiedener Länge (Fig. 6 kürzer) unter Benutzung eines kalten Reflektordrahtes von 2 mm Dicke gemäß Fig. 2. Das sehr kurze emittierende Oberflächenstück erscheint als Band mit der Struktur der kristallinischen Oberfläche. Die Breite des Bandes entspricht jedoch der Länge des emittierenden Drahtstückes und die Länge des Bandes dem Umfang des Drahtes (0,63 mm) in 150 bis 200-facher Vergrößerung.

dieses Stückes sind die Teile des Brennflecks, die auf die zylindrische Wand der Hohlanode fielen. Sie erscheinen schräg infolge perspektivischer Verzerrung. Der Bildwinkel war nicht groß genug, um den Brennfleck noch weiter auf der Zylinderwand nach oben zu verfolgen.

Jedenfalls zeigt die Aufnahme, daß trotz der großen Nähe des Glühdrahtes an den ebenen Boden der Hohlanode (12 mm) nur geringe Häufung der Elektronen an dieser Stelle der Anodenfläche auftrat. Die radiale Verteilung der Elektronenbahnen ist auffallend gleichmäßig.

Bringt man einen Blechstreifen nach Art der Fig. 2 hinter dem Draht an, und zwar in weniger als 1 mm Entfernung, so schrumpft der Brennfleck der Fig. 3 zusammen bis auf ein kleines Stück in der Mitte, das sich als scharf begrenzt erweist. Fig. 4 ist eine derartige Aufnahme. Sie ist schräg

Fig. 7.

Fig. 8.

Brennfleckbilder von kurzen geraden 0,2 mm dicken „Kristalldraht"-Stücken der Firma Julius Pintsch-Berlin, aufgenommen wie Fig. 5 und 6. Die einheitlichere, wenn auch nicht einkristallinische Struktur der Drähte prägt sich in der einfachen schrägen Streifung der Bilder aus. Die besonders in Fig. 8 erkennbaren Absätze in der Nähe der Enden der Bänder rühren von Feldstörungen durch kleine Spannungsdifferenzen zwischen den verschiedenen Drähten und Halterungen her.

von der Seite photographiert, so daß sie schmaler erscheint, als sie in Wirklichkeit ist.

Es ist naheliegend, diese technisch sehr einfache und sichere Erzeugung von kurzen strichförmigen Brennflecken in der experimentellen Röntgenpraxis zu verwerten. Leider hat das beschriebene Verfahren der Benutzung sehr kurzer Glühdrähte mit punktförmig glühender Mitte den Nachteil außerordentlich starker Überlastung dieses glühenden Teiles. Die Haltbarkeit ist zu gering und die Zerstäubung zu groß.

Technisch noch einfacher ausführbar ist die Verwendung eines dicken Drahtes, der den Glühdraht senkrecht kreuzt, wie in Fig. 2, wenn hier die Platte P als Draht mit der Achse in der Zeichenebene aufgefaßt wird. Die Fig. 5 bis 8 sind mit derartigen Drähten als Hilfskathoden (Kathodenreflektor) gemacht worden. Der Reflektordraht muß sehr viel dicker als in Fig. 2 ausgeführt sein und so liegen, daß er die glühende Mitte des Glühdrahtes fast berührt. Die Wirkung ist trotz der Krümmung der Reflektordrahtoberfläche fast dieselbe wie die der ebenen Platte, ein weiterer Beweis, daß die glühende Stelle des Glühdrahtes außerordentlich klein ist. Bei Aufnahme der Fig. 5 bis 8 war jedoch eine etwas andere Anordnung der Lochkamera getroffen. Ihre photographische Platte lag parallel der Anodenplatte, so daß die dort erscheinende Brennfleckfigur sich ohne Verzerrung perspektiv ähnlich auf die photographische Platte projizierte. Die Figuren geben daher die wirkliche Form der Brennflecke wieder. Man sieht, daß die Enden schwalbenschwanzartig gespalten sind, im übrigen aber ein Strichbrennfleck entsteht, der sich technisch vorzüglich verwenden ließe.

Im Vordergrunde des Interesses steht jedoch die auffallende Struktur des Brennflecks. Sie erwies sich, wie die weiteren Versuche bestätigten, als eine Art perspektiver Abbildung der kristallinen Oberflächenstruktur des Glühdrahtes. Die abgebildeten Brennflecke können geradezu als die stark vergrößerten Abwicklungen des kleinen Zylinderumfanges aufgefaßt werden, der die Elektronen emittiert, wie aus dem Kraftlinienverlauf der Fig. 2 sich ergibt. Die Enden des Brennfleckbildes stammen von der dem Reflektor P am nächsten liegenden Stelle des Glühdrahtes. Es ist naheliegend, daß auf der stark gekrümmten Bahn, die die emittierten Elektronen bis auf die Anodenplatte zurückgelegt haben, eine gabelförmige Verzerrung infolge der Zylinderform des Reflektors entstehen kann. Die Ähnlichkeit des Brennfleckbildes mit dem abgewickelten optischen Oberflächenbild der emittierenden Glühstelle ist evident. Das Kristallstrukturbild im Mikroskop ist sowohl qualitativ als auch quantitativ übereinstimmend. Der Wolframdraht besitzt bekanntlich schon nach ganz kurzer Glühdauer, besonders nach Temperaturüberlastung eine sehr regelmäßige mikrokristalline Struktur, die sich auch makroskopisch dadurch äußert, daß er bei gerichteter Beleuchtung bei gewissen Beobachtungsrichtungen hell und in den anderen tief schwarz erscheint, jedoch nur dort, wo er hell geglüht hat, also umkristallisiert ist, ein Beweis der außerordentlichen Regelmäßigkeit der nach außen stehenden Kristallflächen.

So plausibel diese elektronenmikroskopische Abbildung, wie sie in den Fig. 5 bis 8 zutage tritt, auch sein mag, so erwiesen sich doch geo-

metrisch-optische Schwierigkeiten bei der genaueren Erklärung. Es wurden daher nunmehr auch direkte Elektronenbündelaufnahmen gemacht, bei denen die Elektronen selbst durch eine evakuierte Lochkamera auf die photographische Platte fielen. Das Diaphragma dieser 40 cm langen Kamera betrug nur 0,1 mm im Durchmesser.

Wenn die Elektronenbahnen vollkommen geradlinig von einem glatten Metalldraht ausgingen, so könnte nur ein außerordentlich schmales Strahlenbündel von einem einzigen Punkte des Glühdrahtes aus auf die photographische Platte gelangen. Jeder geradlinige Glühdraht würde demnach einen einzelnen kleinen Lichtfleck auf der photographischen Platte hervorrufen, der geometrisch die Projektion dieses emittierenden Punktes durch das Diaphragma hindurch darstellte. Die tatsächlich ausgemessene Größe dieser einzelnen Projektionsscheibchen entspricht genau den geometrischen Abstands- und Durchmesserverhältnissen und ergibt eine Größe der emittierenden Punkte, die mindestens zehnmal kleiner ist als der Diaphragmadurchmesser von 0,1 mm. Die Schärfe der Schattenabbildung des Diaphragmas war so groß, daß man deren im Mikroskop sichtbaren Unregelmäßigkeiten an den Projektionsscheibchen auf der photographischen Platte wiederfinden konnte.

Wie die Fig. 9 und 10 zeigen, entsteht aber bei keiner Aufnahme nur ein derartiges Projektionsbild, sondern eine sehr genau ausgerichtete einfache Reihe derartiger Projektionsscheibchen, die parallel dem Drahte liegt und stellenweise durch Überlagerung der einzelnen Kreisscheiben zu einem Bande mit abgerundeten Enden verschmolzen ist. Es sind absichtlich zwei Aufnahmen gewählt worden, die möglichst unregelmäßig ausgefallen waren und an mehreren Stellen auch einzelne Scheibchen zeigen.

Als Erklärung für diese Erscheinung ist kaum etwas anderes denkbar, als daß die Elektronen beim Verlassen der Kristallspitzen des Glühdrahtes zunächst eine kurze, gekrümmte Bahn zurücklegen, die wesentlich vom Zylinderradius des Glühdrahtes abweicht und im weiteren Verlauf sich nicht mehr völlig den Kraftlinien anschmiegt. Es entstehen auf diese Weise Elektronenbahnen, die sich im Bereich der Kristallzacken unter großen Winkeln, in der Nähe des Diaphragmas unter kleinen Winkeln schneiden, während Kraftlinien sich auf der gleichen Bahn niemals schneiden können. Fig. 11 zeigt schematisch ein derartiges Emissionsbild, in das nur diejenigen Elektronenbahnen eingezeichnet sind, die durch das Diaphragma hindurchtreffen.

Es handelt sich hier um einen Erklärungsversuch, der durch weitere Experimente noch nicht erhärtet ist, aber wohl als recht wahrscheinlich

gelten kann. Eine genaue quantitative Berechnung der Emissionsbahnen stößt wegen der unbekannten Temperaturverteilung auf den Kristallspitzen auf große Schwierigkeiten. Es ist kaum zweifelhaft, daß die Spitzen viel kälter sind, da sie von viel schwächerem Glühstrom durchsetzt werden und außerdem auch viel mehr Wärmestrahlungsverlust erleiden als die Täler, so daß es möglich ist, daß die ganze Emission überhaupt nur aus den

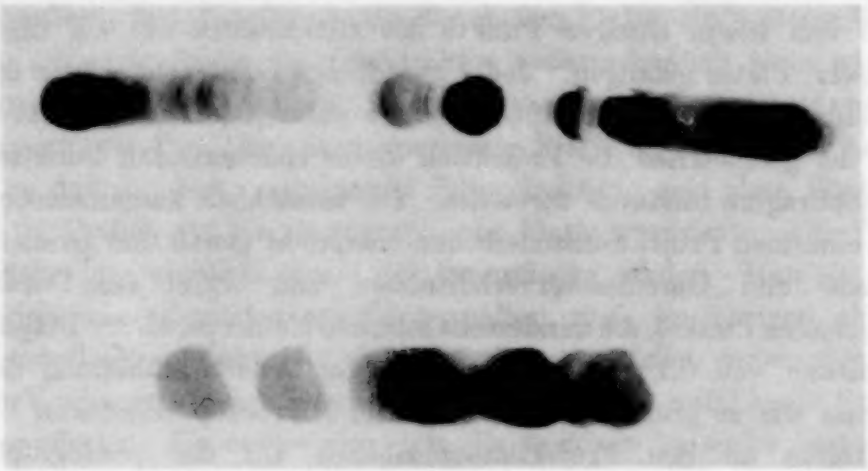


Fig. 9.

Zwei Elektronen-Projektionsfiguren von emittierenden blanken Wolfram-Glühdrähten, durch ein Diaphragma von 0,1 mm auf eine photographische Platte bei zwei verschiedenen Abstandsverhältnissen aufgenommen. Die bei den beiden Aufnahmen entstandenen Scheibchen bilden je eine einfache Reihe, in der sie sich meist überlagern, teilweise auch einzeln liegen. Die parallele Lage der Reihen zur Glühdrahtachse und die geradlinige Einreihigkeit der Scheibchen beweist, daß sie ihren Ursprung in einer Reihe von Emissionskratern haben, die auf einer geraden Mantellinie des Glühdrahtes liegen. Die sehr genau gleiche Größe der Scheibchen und ihre dem Diaphragma gleichende Gestalt zeugt für die punktförmige Kleinheit der Emissionskrater. Durch Bewegung des Glühdrahtes während der Beobachtung der Erscheinung auf einem Leuchtschirm wird ein vielgestaltiger sprunghafter Wechsel der Bilder bei unveränderter Geradlinigkeit der Scheibchenreihen erzeugt, ein Anzeichen der unregelmäßigen Verteilung oder der unregelmäßigen Emissionsrichtungen der Elektronenkrater auf dem kristallinisch rauhen Draht.

Kristallkerben austritt, wo die höchsten Temperaturen herrschen. Wenn das zuträfe, müßte Fig. 11 dahin geändert werden, daß die eingezeichneten Elektronenbahnen aus noch größerer Tiefe der Kristallkerben austreten.

Einstweilen läßt sich hierüber noch nichts sagen. Es wurde beobachtet, daß bei kaltem Glühdraht und schlechtem Vakuum bei hohen Spannungen für Augenblicke Figuren von der Art der Fig. 10 auf dem Leuchtschirm erschienen. Diese kann man wohl kaum anders als durch Spitzenwirkung der Kristallzacken erläutern.

Fig. 10 ist das Elektronenbild einer Glühdrahtspirale, die in einer zylindrischen Hülse sitzt. Sie ist insofern interessant, als nur ganz wenige Stellen des auf 1 cm Länge weißglühenden Drahtes Elektronen durch das Diaphragma hindurchprojizieren.

Die beschriebenen Versuche dienten nicht nur der Aufklärung der Emissionsbahnen an sich, sondern hatten auch zum Ziele, ein einzelnes,

Fig. 10.
Elektronen-Projektionsfigur einer flachen Glühdrahtspirale durch ein Diaphragma von 0,1 mm.

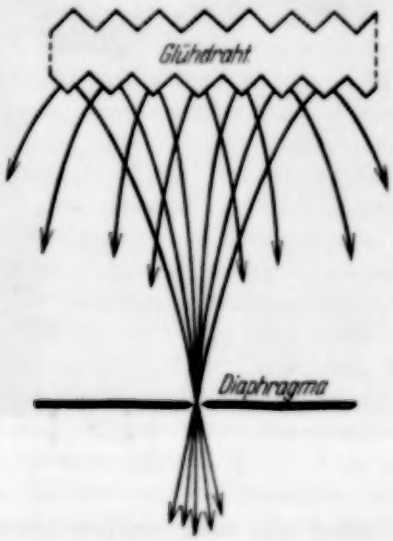


Fig. 11.
Elektronenbahnen von einem kristallinisch rauhen Glühdraht, dessen Achse in der Zeichenebene liegt, nach einer durchbohrten Anodenplatte hin. Es sind nur solche symmetrisch von je einer Kristallkante ausgehenden Paare von Bahnkurven gezeichnet, von denen je eine Bahn durch das Diaphragma hindurchführt. Letztere erzeugen die Elektronen-Lochkamerabilder der Fig. 9 und 10 (krummlinige Zentralprojektion).

sehr feines Elektronenstrahlbündel zu erzeugen, das von einer außerordentlich kleinen Stelle des Glühdrahtes emittiert wird, um so vielleicht einen experimentellen Weg zu finden, ein molekular kleines Emissionszentrum in der Projektion isolieren zu können und Aufschlüsse über die Struktur des Elektrons zu gewinnen.

Der für die Elektronenlochkameraaufnahmen benutzte Apparat ist in Fig. 12 abgebildet. Er besitzt eine elektrisch isolierte Neigungsvorrichtung[1]) für die Glühkathode, die es ermöglicht, während des Betriebes

[1]) Nicht abgebildet. Vgl. „Ergebn. d. techn. Röntgenkunde" **3**, 95, 1932, Leipzig.

die Richtung des Elektronenbündels durch das Diaphragma beliebig zu ändern, so daß in jeder Lage andere Teile des Bündels auf den Leuchtschirm gelangen. Man kann auf diese Weise den Glühdraht der ganzen Länge nach „ableuchten" und gewinnt bei der sehr großen Helligkeit der Er-

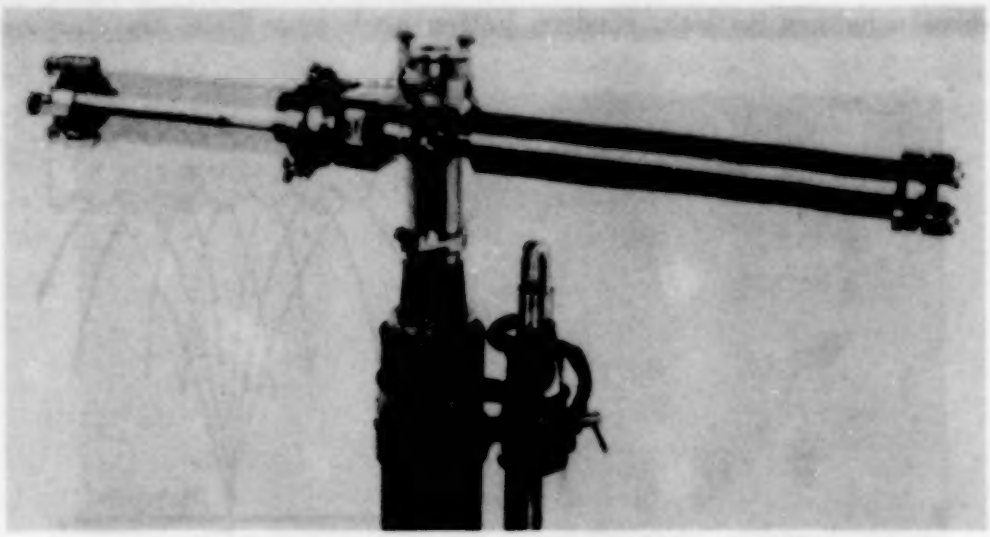


Fig. 12.

scheinung ein sehr eindrucksvolles Bild. Das optische Licht des Glühdrahtes ist wegen des kleinen Diaphragmas auf dem Leuchtschirm nicht sichtbar und wirkt auf die photographische Platte erst bei Expositionsdauer von Stunden.

Freiburg i. Br., 30. September 1932.

Die Multiplettaufspaltung in den Spektren von Atomen mit zwei Leuchtelektronen.

Von **H. C. Brinkman** in Groningen.

(Eingegangen am 9. November 1932.)

Die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen in einem Atom mit zwei Leuchtelektronen wird mittels einer Störungsrechnung mit Hilfe der Kramersschen symbolischen Darstellungsmethode behandelt. In I, § 2 wird die Störungsmatrix der elektrostatischen Abstoßung der beiden Elektronen berechnet. Formel (29) gibt das allgemeine Resultat, worin die durch Slater, Condon und Shortley gegebenen Formeln als Spezialfälle enthalten sind. — In II wird die Matrix der Spin-Bahnkopplung berechnet. Die symbolische Methode macht es möglich, zuerst allgemein die Kopplung des totalen Bahnimpulsmoments mit dem totalen Spinmoment zu betrachten (§ 3). Die Formeln (58) für die Spin-Bahnkopplung gelten unabhängig von der Anzahl der Leuchtelektronen. Die in diesen Formeln auftretenden Konstanten C werden in § 4 berechnet, indem man die Kopplung der Bahn- bzw. der Spinimpulsmomente von zwei Elektronen betrachtet. Das Resultat der Rechnung für die Kopplung der Spine der Elektronen an ihre eigene Bahn ist in (65) und (68) enthalten und ist mit den Johnsonschen Formeln äquivalent. Nach gewissen Vernachlässigungen erhält man für die Kopplung des Spins eines Elektrons an die Bahn des anderen Formeln, welche sich von (65) und (68) nur durch das eventuelle Auftreten des entgegengesetzten Vorzeichens unterscheiden (§ 5). Die ausschließliche Berücksichtigung einer einzigen Elektronenkonfiguration sowie das Ersetzen der abgeschlossenen Schalen durch ein Zentralfeld und die Benutzung einer Störungsrechnung erster Ordnung gibt den Resultaten nur eine beschränkte Anwendbarkeit.

I. Die Störungsmatrix der elektrostatischen Abstoßung.

§ 1. Einleitung. Da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, die Schrödingergleichung, welche sich auf ein Atom mit mehreren Elektronen bezieht, exakt zu lösen, so ist man bekanntlich auf eine Störungsrechnung angewiesen. Man nimmt die Elektronen, welche zu abgeschlossenen Schalen gehören, nur implizit in die Schrödingergleichung auf, d. h. man superponiert auf das Coulombsche Feld des Kernes ein Zentralfeld, das die Felder dieser Elektronen ersetzen soll. Das resultierende Potential sei $V(r)$.

Wir nehmen an, daß es noch zwei Elektronen außerhalb dieser abgeschlossenen Schalen gibt. Die Schrödingergleichung lautet sodann:

$$(H + H')\,\psi = 0. \tag{1}$$

Hierin ist

$$H = \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,(E - eV(r_1) - eV(r_2)),$$

wo Δ_1 bzw. Δ_2 der Laplacesche Operator in den Koordinaten r_1, ϑ_1, φ_1 bzw. r_2, ϑ_2, φ_2 des ersten bzw. zweiten Elektrons und H' die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen ist. Wir nehmen an, daß wir

diese Wechselwirkung als eine kleine Störung auffassen können[1]). Die Gleichung:

$$H\psi = 0 \tag{2}$$

hat als Lösungen:

$$\psi_{l_1 l_2} = F_{n_1 l_1}(r_1)\, P_{l_1}^{m_1}(\vartheta_1 \varphi_1) \cdot F_{n_2 l_2}(r_2)\, P_{l_2}^{m_2}(\vartheta_2 \varphi_2)$$
$$-l_1 \leqq m_1 \leqq l_1 \quad \text{und} \quad -l_2 \leqq m_2 \leqq l_2, \tag{3}$$

wo $P_l^m(\vartheta_1 \varphi)$ eine Kugelfunktion und n_1 bzw. n_2 die Hauptquantenzahlen, l_1 bzw. l_2 die Impulsquantenzahlen, und m_1 bzw. m_2 die magnetischen Quantenzahlen des ersten bzw. zweiten Elektrons sind.

Die Wechselwirkung H' umfaßt folgende Terme:

Erstens die elektrostatische Abstoßung der beiden Elektronen e^2/r_{12}, wo r_{12} den Abstand der beiden Elektronen bedeutet. Slater[2]) hat mittels einer Störungsrechnung erster Ordnung diesen Term in Rechnung gezogen. Seine Methode beruht darauf, daß er von Wellenfunktionen ausgeht, welche dem Pauliprinzip genügen. Er multipliziert die Lösungen (3) der Gleichung (2) mit Funktionen der Spinkoordinaten der beiden Elektronen. Diese Produkte sind auch Lösungen der Gleichung (2). Er bildet sodann antisymmetrische Linearkombinationen aus den Funktionen, welche aus so einem Produkt durch Vertauschen der beiden Elektronen entstehen.

Zweitens umfaßt die Wechselwirkung H' noch die Terme, welche sich auf den Spin beziehen. Diese Terme lassen sich nach Heisenberg in folgender Weise hinschreiben[3]):

$$\left.\begin{aligned}
&\text{I} \quad e\frac{dV(r_1)}{dr_1}\cdot\frac{[r_1 v_1]}{2mc^2 r_1}\, s_1 \\
&\text{II} \quad +e\frac{dV(r_2)}{dr_2}\cdot\frac{[r_2 v_2]}{2mc^2 r_2}\, s_2 \\
&\text{III} \quad -\frac{e^2}{mc^2}\frac{[r_1 - r_2,\, v_1 - v_2]}{r_{12}^3}\, s_1 + \frac{e^2}{2mc^2}\frac{[r_1 - r_2,\, v_1]}{r_{12}^3}\, s_1 \\
&\text{IV} \quad -\frac{e^2}{mc^2}\frac{[r_2 - r_1,\, v_2 - v_1]}{r_{12}^3}\, s_2 + \frac{e^2}{2mc^2}\frac{[r_2 - r_1,\, v_2]}{r_{12}^3}\, s_2 \\
&\text{V} \quad +\frac{e^2}{m^2c^2}\frac{-3(s_1, r_2 - r_1)(s_2, r_2 - r_1) + (s_1, s_2) r_{12}^2}{r_{12}^5},
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[1]) Für die elektrostatische Abstoßung der beiden Elektronen e^2/r_{12}, die auch in H' aufgenommen ist, trifft dies bestimmt nicht zu. Wir können aber einen großen Teil der Störung durch e^2/r_{12} in Rechnung ziehen, indem wir ein gut gewähltes Zentralfeld neben $V(r)$ in H aufnehmen. Die eigentliche Störung ist sodann die Differenz zwischen e^2/r_{12} und diesem Zentralfeld. Auf das Folgende hat dieses Verfahren aber keinen Einfluß.

[2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 514, 1926.

wo e die Elektronenladung, m die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit, v_1 bzw. v_2 die Geschwindigkeit und s_1 bzw. s_2 das Spinmoment des ersten bzw. zweiten Elektrons sind.

Der Term I stammt von der Wechselwirkung vom Spin des ersten Elektrons mit seiner eigenen Bahnbewegung. Der Term II gibt diese Wechselwirkung für das zweite Elektron. Die Terme III beziehen sich auf die Wechselwirkung vom Spin des ersten Elektrons mit der Bahn des zweiten. Weiter folgen die analogen Terme IV für den Spin des zweiten und die Bahn des ersten Elektrons. Schließlich folgt die Wechselwirkung der beiden Spine im Term V.

Zu diesen Termen sollte noch ein Term hinzukommen, welcher sich auf die magnetische Wechselwirkung der Bahnen der beiden Elektronen bezieht[1]). Dieser Term ergibt aber dasselbe Resultat wie e^2/r_{12}.

Houston[2]) hat unter Benutzung der Slaterschen Wellenfunktionen die Störungsrechnung für die Wechselwirkung der Spine der Elektronen mit ihrer eigenen Bahn (Terme I und II) durchgeführt. Er hat aber nur den Fall betrachtet, daß eines der Elektronen sich in einer s-Bahn befindet.

Johnson[3]) hat die Störungsmatrix der Terme I und II nach der Matrixmethode für den allgemeinen Fall berechnet, daß beide Elektronen sich in einer willkürlichen Bahn befinden. Er beweist aber nicht, daß seine Resultate auch unter Berücksichtigung des Pauliprinzips richtig sind[4]).

Bei allen diesen Rechnungen treten schließlich Integrale über zwei oder drei Kugelfunktionen auf (ausgenommen bei Johnson, dessen Rechnungen aber, wie immer bei der Matrixmethode, sehr langwierig sind).

Vor kurzem hat Wolfe[5]) das Problem mit Hilfe der symbolischen Methode der Spinvektoren[6]) behandelt.

Er nimmt die elektrostatische Abstoßung und die Terme I, II, III, IV in seine Rechnung auf, beschränkt sich aber wie Houston auf den Fall, daß ein Elektron sich in einer s-Bahn befindet.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir das Problem für den allgemeinen Fall zweier willkürlichen l-Werte behandeln. Wir benutzen die Kramers-

---

[1]) Vgl. G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553, 1929.
[2]) W. Houston, Phys. Rev. **33**, 297, 1929.
[3]) M. H. Johnson Jr., ebenda **38**, 1628, 1931.
[4]) Vgl. G. H. Shortley, ebenda **40**, 185, 1932.
[5]) H. C. Wolfe, Phys. Rev. **41**, 443, 1932.
[6]) H. A. Kramers, Proc. Amsterdam **33**, 953, 1930; **34**, 956, 1931. Eine Übersicht über die Methode in: H. C. Brinkman, Zur Quantenmechanik der Multipolstrahlung. Diss. Utrecht; Groningen, P. Noordhoff, N. V., 1932. (Weiter zitiert als Diss.)

sche Methode der Spinvektoren. Die Behandlungsweise ist aber im einzelnen von der von Wolfe befolgten Methode verschieden und schließt sich mehr direkt den in meiner Dissertation angegebenen Methoden an. Sie dürfte etwas übersichtlicher sein als die Methode von Wolfe.

§ 2. In diesem Paragraphen suchen wir die Störungsmatrix der elektrostatischen Abstoßung, d. h. des Operators e^2/r_{12}, unter Benutzung der Kramersschen symbolischen Darstellungsmethode. Vorläufig vernachlässigen wir den energetischen Einfluß der Spine der beiden Elektronen und werden Formeln ableiten, welche das von Slater gestellte und in besonderen Fällen gelöste Problem allgemein lösen.

Als ungestörte Wellenfunktionen wählen wir Linearkombinationen der Funktionen $\psi_{l_1 l_2}$ [vgl. (3)], und zwar solche, welche sich auf ein konstantes totales Impulsmoment L der beiden Elektronen beziehen. Das bedeutet, daß der Operator, welcher das Quadrat des totalen Impulsmomentes darstellt, bei Anwendung auf eine solche Wellenfunktion $\psi_{l_1 l_2 L}$ diese reproduziert, multipliziert mit $L(L+1)$. Die Quantenzahl L hat als mögliche Werte: $l_1 + l_2$, $l_1 + l_2 - 1$, $\ldots \mid l_1 - l_2 \mid$. Es gibt $2L+1$ Wellenfunktionen, welche zu einem bestimmten Wert von L gehören; sie entsprechen den verschiedenen Werten der Komponente M des Impulsmoments L längs einer festen Achse ($M = L, L-1, \ldots -L$).

Die symbolische Darstellungsmethode ermöglicht es, die Transformationseigenschaften von $\psi_{l_1 l_2}$ und $\psi_{l_1 l_2 L}$ bei Raumdrehungen direkt anzugeben. So transformieren sich die Funktionen $\psi_{l_1 l_2}$ bei geeigneter Normierung der Kugelfunktionen $P_l^m(\vartheta, \varphi)$ linear untereinander wie die $(2l_1+1)(2l_2+1)$ Ausdrücke:

$$\varphi_{l_1 l_2}^{m_1 m_2} = \xi_1^{l_1 + m_1} \eta_1^{l_1 - m_1} \bar{\xi}_2^{l_2 + m_2} \bar{\eta}_2^{l_2 - m_2}, \tag{5}$$

wo $\quad -l_1 \leqq m_1 \leqq l_1 \quad$ und $\quad -l_2 \leqq m_2 \leqq l_2$.

Hier sind (ξ_1, η_1) und $(\bar{\xi}_2, \bar{\eta}_2)$ Spinvektoren, d. h. Vektoren mit zwei komplexen Komponenten, welche sich bei einer Raumdrehung unitär transformieren. Es sind die $(2l_1+1)$ Funktionen $\xi_1^{l_1 + m_1} \eta_1^{l_1 - m_1}$ symbolische Schreibweisen für die $(2l_1+1)$ Wellenfunktionen des ersten Elektrons, welche zur Quantenzahl l_1 gehören. Analoges gilt für die $(2l_2+1)$ Funktionen $\bar{\xi}_2^{l_2 + m_2} \bar{\eta}_2^{l_2 - m_2}$ als „Wellenfunktionen des zweiten Elektrons". Wir haben $\bar{\xi}_2, \bar{\eta}_2$ geschrieben anstatt einfach ξ_2, η_2, um anzudeuten, daß die Eigenfunktionen, deren Transformationseigenschaften durch diesen Spinvektor $(\bar{\xi}_2, \bar{\eta}_2)$ angegeben werden, nicht nur, im Gegensatz zu den Eigenfunktionen, welche symbolisch mittels (ξ_1, η_1) dargestellt werden, Funktionen des zweiten Elektrons sind, anstatt des ersten, sondern daß

auch die Form der Funktionen ganz verschieden sein kann: im allgemeinen werden ja die radialen Eigenfunktionen des ersten bzw. des zweiten Elektrons verschieden sein.

Die Transformationseigenschaften der $(2L+1)$ Funktionen $\psi_{l_1 l_2 L}$ ergeben sich aus (vgl. Diss. S. 16):

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{l_1 l_2 L} &= P^\alpha Q^\beta \bar{R}^\gamma, \\ P &= -\bar{\eta}_2 \xi_1 + \eta_1 \bar{\xi}_2, \qquad \alpha = l_1 + l_2 - L, \\ Q &= -b \xi_1 + a \eta_1, \qquad \beta = L + l_1 - l_2, \\ \bar{R} &= -b \bar{\xi}_2 + a \bar{\eta}_2, \qquad \gamma = L + l_2 - l_1. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Hier ist $\Phi_{l_1 l_2 L}$ eine homogene Invariante vom Grade $2L$ in den Komponenten a und b des Spinvektors (a, b). Die Koeffizienten der $(2L+1)$ Monome $a^{L-M} b^{L+M}$ $(-L \leqq M \leqq L)$, welche man durch Zerlegen von $\Phi_{l_1 l_2 L}$ in seine Terme findet, sind lineare Kombinationen der Funktionen $\varphi_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}$ [vgl. (5)]. Wegen der Invarianz von $\Phi_{l_1 l_2 L}$ transformieren diese Koeffizienten sich wie die $(2L+1)$ Wellenfunktionen, welche zur Impulsquantenzahl L gehören.

Zur Berechnung der Matrixelemente von e^2/r_{12} schreiben wir das symbolische Integral:

$$\Omega_{l_1 l_2 L}^{l_1 l_2 L'} = \int \Phi^*_{l_1 l_2 L'} \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_{l_1 l_2 L}\,^{1}). \tag{7}$$

Das Resultat der Integration muß eine Invariante in a, a^*, b, b^* oder Null sein. Da nun die einzige Invariante in a, a^*, b, b^*, welche überhaupt existiert, die Form $C(aa^* + bb^*)^P$ hat (Diss. S. 6), so müssen im Integrand von (7) a^* und b^* im selben gesamten Grade vorkommen wie a und b, damit die Integration nicht Null liefert. In diesem Falle ist also $L' = L$, und das Resultat der Integration wird (Diss. S. 19):

$$\Omega_{l_1 l_2 L}^{l_1 l_2 L'} = \begin{cases} C_{l_1 l_2 L} (a a^* + b b^*)^{2L} & \text{für } L' = L \\ 0 & \text{für } L' \neq L. \end{cases} \tag{8}$$

Die Konstante $C_{l_1 l_2 L}$ hat Kramers berechnet[2]).

Wir wollen hier eine für unser Problem notwendige Erweiterung seiner Rechnung geben. Die symbolischen Wellenfunktionen $\Phi_{l_1 l_2 L}$ sind in bezug auf Permutationen der Teilchen noch nicht ausreduziert und sind also noch nicht der Störung angepaßt. Wir müssen sie in bezug auf die Indizes 1

---

[1]) Mit * bezeichnen wir den komplex-konjugierten Wert einer Größe.
[2]) H. A. Kramers, Proc. Amsterdam **34**, 956, 1931.

und 2 symmetrisieren, welche sich ja auf das erste bzw. zweite Elektron beziehen. Wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \Phi^S_{l_1 l_2 L} &= P^\alpha Q^\beta \bar{R}^\gamma \pm \bar{P}^\alpha \bar{Q}^\gamma R^\beta, \\ \bar{P} &= -\bar{\eta}_1 \xi_2 + \eta_2 \bar{\xi}_1, \\ \bar{Q} &= -b\,\bar{\xi}_1 + a\,\bar{\eta}_1, \\ \bar{R} &= -b\,\xi_2 + a\,\eta_2. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

wo

Diese Funktion ist symmetrisch in bezug auf Vertauschung der Indizes 1 und 2, wenn das Plus-, und antisymmetrisch, wenn das Minuszeichen gewählt wird. Die Matrixelemente von e^2/r_{12} in bezug auf diese Wellenfunktionen finden wir aus dem Integral:

$$\Omega^S_{l_1 l_2 L} = \int (P^{*\alpha} Q^{*\beta} \bar{R}^{*\gamma} \pm \bar{P}^{*\alpha} \bar{Q}^{*\gamma} R^{*\beta}) \cdot \frac{e^2}{r_{12}} \cdot (P^\alpha Q^\beta \bar{R}^\gamma \pm \bar{P}^\alpha \bar{Q}^\gamma R^\beta). \quad (10)$$

Dies Integral läßt sich in vier Integrale zerlegen, wovon je zwei denselben Charakter haben. Zur ersten Art gehört das von Kramers berechnete Integral:

$$J_1 = \int P^{*\alpha} Q^{*\beta} \bar{R}^{*\gamma} \frac{e^2}{r_{12}} P^\alpha Q^\beta \bar{R}^\gamma \quad (11\,a)$$

und

$$J_2 = \int \bar{P}^{*\alpha} \bar{Q}^{*\gamma} R^{*\beta} \frac{e^2}{r_{12}} \bar{P}^\alpha \bar{Q}^\beta R^\gamma, \quad (11\,b)$$

und zur zweiten Art die Integrale:

$$J_3 = \int \bar{P}^{*\alpha} \bar{Q}^{*\gamma} R^{*\beta} \frac{e^2}{r_{12}} P^\alpha Q^\gamma \bar{R}^\beta \quad (11\,c)$$

und

$$J_4 = \int P^{*\alpha} Q^{*\beta} \bar{R}^{*\gamma} \frac{e^2}{r_{12}} \bar{P}^\alpha \bar{Q}^\gamma R^\beta. \quad (11\,d)$$

Das Integral J_3 wollen wir berechnen. Die befolgte Methode schließt sich der Hauptsache nach an Kramers an.

Der Operator e^2/r_{12} läßt sich bekanntlich entwickeln:

$$\frac{e^2}{r_{12}} = \frac{e^2}{r_{gr}} \sum_\tau \left(\frac{r_{kl}}{r_{gr}}\right)^\tau P_\tau(\cos\alpha), \quad (12)$$

wenn $r_{gr} > r_{kl}$ ist. Die Transformationseigenschaften eines Terms Ω_τ lassen sich nach Kramers (l. c.) angeben durch:

$$\Omega_\tau = \frac{e^2 r_{kl}^\tau}{r_{gr}^{\tau+1}} P_\tau(\cos\alpha) = C_\tau(-x_1 y_2 + x_2 y_1)^{2\tau}. \quad (13)$$

Quadratische Ausdrücke in den Komponenten der hier eingeführten Spinvektoren (x_1, y_1) bzw. (x_2, y_2) transformieren sich wie die Komponenten eines Vektors, welcher von den Koordinaten des ersten bzw. zweiten Elektrons abhängt. C_τ ist eine nur von r_{gr} und r_{kl} abhängende Konstante. Der Operator Ω_τ ist offenbar in x_k, y_k $(k = 1, 2)$ homogen vom Grade 4τ.

Wir berechnen nun das Integral:

$$J_3^\tau = \int \bar{P}^{*\alpha}\, \bar{Q}^{*\gamma}\, R^{*\beta}\, \Omega_\tau\, P^\alpha\, Q^\beta\, \bar{R}^\gamma. \tag{14}$$

Wie Kramers (l. c.) und Brinkman (l. c. S. 22) nachgewiesen haben, wird die Allgemeingültigkeit des Resultats in keinerlei Weise beeinträchtigt, wenn man den Operator Ω_τ ersetzt durch einen Operator in ξ_k, η_k, ξ_k^*, η_k^* vom Grade 4τ mittels der Substitution:

$$\left.\begin{aligned} x_k &= \xi_k - \eta_k^* \\ y_k &= \eta_k + \xi_k^* \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und in den Wellenfunktionen alle Striche fortläßt.

Nach der Substitution (15) erhalten wir:

$$\Omega_\tau = C_\tau\, (\{3\} + \{4\} - \{5\} + \{6\})^{2\tau} \tag{16}$$

wo

$$\{3\} = -\eta_2\, \xi_1 + \eta_1\, \xi_2, \qquad \{5\} = \xi_1\, \xi_2^* + \eta_1\, \eta_2^*,$$
$$\{4\} = -\eta_2^*\, \xi_1^* + \eta_1^*\, \xi_2^*, \qquad \{6\} = \xi_2\, \xi_1^* + \eta_2\, \eta_1^*$$

analog zu Kramers gesetzt ist.

Wir bemerken jetzt, daß nach Ausschreiben des Operators (16) nur ein Teil seiner Terme im Integral (14) ein von Null verschiedenes Resultat ergibt. Damit das Integral (14) nicht Null wird, müssen für $k = 1$ bzw. 2 ξ_k, η_k im selben gesamten Grade vorkommen wie ξ_k^*, η_k^*, weil die Integrale $\int \xi^{*l'+m'}\, \eta^{*l'-m'}\, \xi^{l+m}\, \eta^{l-m}$, aus denen das Integral (14) aufgebaut ist, nur für $l' = l$ und $m' = m$ von Null verschieden sind. Das bedeutet aber, daß im Operator (16) nur diejenigen Terme nicht Null liefern, in welchen $\{3\}$ im selben Grade vorkommt wie $\{4\}$ und, wenn $\beta - \gamma = 2\tau$ gesetzt ist, $\{6\}$ in einem 2τ höheren Grade als $\{5\}$. Wenn wir in dieser Weise nur die nicht Null liefernden Terme von Ω_τ mitnehmen, so erhalten wir:

$$\Omega_\tau = C_\tau \sum_{\mu=0}^{\tau-r} K'_\mu\, \{3\}^\mu\, \{4\}^\mu\, \{5\}^{\tau-r-\mu}\, \{6\}^{\tau+r-\mu}, \tag{17}$$

wo

$$K'_\mu = \binom{2\tau}{\tau-r}\binom{\tau-r}{\mu}\binom{\tau+r}{\mu}(-1)^{\tau-r-\mu}.$$

Die Allgemeingültigkeit des Resultats wird wiederum nicht beeinträchtigt, wenn wir ξ^* bzw. η^* durch die sich gleich transformierenden $\partial/\partial\xi$ bzw. $\partial/\partial\eta$ ersetzen:

$$\left.\begin{aligned}\xi^* &= \frac{\partial}{\partial\xi}\\ \eta^* &= \frac{\partial}{\partial\eta}\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

und beim Ausschreiben des Operators es so einrichten, daß in jedem Term immer ξ nur vor $\partial/\partial\xi$ und η nur vor $\partial/\partial\eta$ auftritt. Wenn der Operator in dieser Form geschrieben ist, so wirken die verschiedenen Faktoren eines Terms nicht aufeinander. Um dies zu erreichen, eliminieren wir $\{5\}$ aus (17) mittels der quadratischen Relation:

$$\{1\}\ \{2\} - \{3\}\ \{4\} = \{5\}\ \{6\}, \tag{19}$$

wo

$$\{1\} = \xi_1\,\xi_1^* + \eta_1\,\eta_1^* \text{ und } \{2\} = \xi_2\,\xi_2^* + \eta_2\,\eta_2^*.$$

Wir schreiben statt (17):

$$\begin{aligned}\Omega_\tau &= C_\tau \sum_{\mu=0}^{\tau-r} K'_\mu\,\{3\}^\mu\,\{4\}^\mu\,\{6\}^{2r}\,(\{1\}\ \{2\} - \{3\}\ \{4\})^{\tau-r-\mu}\\ &= C_\tau \sum_{\mu=0}^{\tau-r} K'_\mu\,\{3\}^\mu\,\{4\}^\mu\,\{6\}^{2r} \sum_{\lambda=\mu}^{\tau-r} (\{3\}\ \{4\})^{\lambda-\mu}\,(\{1\}\ \{2\})^{\tau-r-\lambda}\\ &\cdot\binom{\tau-r-\mu}{\lambda-\mu}(-1)^{\lambda-\mu} = C_\tau \sum_{\lambda=0}^{\tau-r} K_\lambda\,\{3\}^\lambda\,\{1\}^{\tau-r-\lambda}\{6\}^{2r}\{2\}^{\tau-r-\lambda}\{4\}^\lambda,\end{aligned} \tag{20}$$

wo

$$\begin{aligned}K_\lambda &= \sum_{\mu=0}^{\tau-r}\binom{2\tau}{\tau-r}\cdot\binom{\tau-r}{\mu}\binom{\tau+r}{\mu}(-1)^{\tau-r-\mu}\binom{\tau-r-\mu}{\lambda-\mu}(-1)^{\lambda-\mu}\\ &= (-1)^{\tau-r+\lambda}\binom{2\tau}{\tau-r}\binom{\tau-r}{\lambda}\sum\binom{\tau+r}{\mu}\binom{\lambda}{\lambda-\mu}\\ &= (-1)^{\tau-r+\lambda}\binom{2\tau}{\tau-r}\binom{\tau-r}{\lambda}\binom{\tau+r+\lambda}{\lambda}.\end{aligned}$$

Bei der in (20) gewählten Reihenfolge der Faktoren wirken nach der Substitution (18) nur noch die sukzessiven Faktoren $\{1\}$ bzw. $\{2\}$ aufeinander. Es treten dadurch beim Ausschreiben des Operators Terme auf, welche von niedrigerem Gesamtgrade als 4τ sind. Wenn wir es so einrichten, daß diese Terme verschwinden, so tritt beim Ausschreiben des Operators

tatsächlich ξ nur vor $\partial/\partial\xi$ und η nur vor $\partial/\partial\eta$ auf. Wenn [1] aus $\{1\}$ mittels der Substitution (18) entsteht, so gilt ja:

$$[1]^2 = \left(\xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1} + \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1}\right)\left(\xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1} + \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1}\right) = \text{Terme 4. Grades} + \left(\xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1} + \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1}\right). \tag{21}$$

Die beiden Terme vom zweiten Grade verschwinden aber, wenn wir anstatt $[1]^2$ den Ausdruck $([1]-1)[1]$ schreiben. Ebenso entgeht man Termen von niedrigerem als dem sechsten Grade, wenn man anstatt $[1]^3$ den Ausdruck $([1]-2)([1]-1)[1]$ schreibt, usw.

Als Schlußresultat erhalten wir für unseren Operator:

$$\Omega_\tau = C_\tau \sum_{\lambda=0}^{\tau-r} K_\lambda [3]^\lambda ([1]-\tau+r+\lambda+1)([1]-\tau+r+\lambda+2)\dots[1] \cdot [6]^{2r} ([2]-\tau+r+\lambda+1)([2]-\tau+r+\lambda+2)\dots[2]\,[4]^\lambda, \tag{22}$$

wo die durch die Symbole [ ] angegebenen Ausdrücke aus den durch $\{\ \}$ angegebenen mittels (18) entstanden sind.

Einsetzen dieses Operators in das Integral (14) ergibt (vgl. Fußnote S. 769):

$$J_3^\tau = \int \overline{P}^{*\alpha}\,\overline{Q}^{*\gamma}\,R^{*\beta}\,\Omega_\tau\,P^\alpha\,Q^\beta\,\overline{R}^\gamma = \sum_{\lambda=0}^{\tau-r} \{K_\lambda \cdot \alpha^{(\lambda)}(\delta+1)(\lambda)(\alpha+\gamma-\lambda)^{(\tau-r-\lambda)}\beta^{(2r)}(\alpha+\beta-2r-\lambda)^{(\tau-r-\lambda)}\} \cdot \int \overline{P}^{*\alpha}\,\overline{Q}^{*\gamma}\,R^{*\beta}\,C_\tau\,P^\alpha\,Q^\gamma\,\overline{R}^\beta \tag{23}$$

mit den Bezeichnungen:

$$\delta = \alpha+\beta+\gamma$$

und:

$$\varepsilon^{(\nu)} = \varepsilon(\varepsilon-1)\dots(\varepsilon-\nu+1).$$

Den numerischen Faktor vor dem Integral im rechten Glied bezeichnen wir mit $F(\alpha,\beta,\gamma,r,\tau)$. Wenn wir bedenken, daß $2r=\beta-\gamma$ gilt, so vereinfacht sich dieser Faktor zu:

$$F\left(\alpha,\beta,\gamma,\frac{\beta-\gamma}{2},\tau\right) = \frac{\beta!}{\gamma!}\sum_\lambda K_\lambda \alpha^{(\lambda)}(\delta+1)^{(\lambda)}\left\{(\alpha+\gamma-\lambda)^{\left(\tau-\frac{\beta-\gamma}{2}-\lambda\right)}\right\}^2. \tag{24}$$

Die Berechnung des Integrals:

$$J_1^\tau = \int P^{*\alpha}Q^{*\beta}\,\overline{R}^{*\gamma}\,C_\tau\,(x_2y_1-x_1y_2)^{2\tau}\,P^\alpha Q^\beta\,\overline{R}^\gamma$$

liefert, da hier im Operator (24) $r = 0$ gesetzt werden muß, das Resultat von Kramers:

$$J_1^\tau = F(\alpha, \beta, \gamma, 0, \tau) \int P^{*\alpha} Q^{*\beta} \bar{R}^{*\gamma} C_\tau P^\alpha Q^\beta \bar{R}^\gamma. \tag{25}$$

Nach einer analogen Rechnung erhält man die beiden anderen Integrale (11 b, d) zu

$$J_2^\tau = F(\alpha, \beta, \gamma, 0, \tau) \int \bar{P}^{*\alpha} \bar{Q}^{*\gamma} R^{*\beta} C_\tau \bar{P}^\alpha \bar{Q}^\gamma R^\beta, \tag{26}$$

$$J_4^\tau = F(\alpha, \beta, \gamma, r, \tau) \int P^{*\alpha} Q^{*\beta} \bar{R}^{*\gamma} C_\tau \bar{P}^\alpha \bar{Q}^\beta R^\gamma. \tag{27}$$

Wir erhalten jetzt die erwünschten Matrixelemente, indem wir erstens die Resultate (25), (27), (28) und (29) in das Integral (10) einsetzen, und zweitens teilen durch das Normierungsintegral:

$$\int (P^{*\alpha} Q^{*\beta} \bar{R}^{*\gamma} \pm \bar{P}^{*\alpha} \bar{Q}^{*\gamma} R^{*\beta}) \cdot (P^\alpha Q^\beta \bar{R}^\gamma \pm \bar{P}^\alpha \bar{Q}^\gamma R^\beta). \tag{28}$$

Den Wert dieses Normierungsintegrals brauchen wir nicht zu kennen, da sich aus dem Umstand, daß die C_τ Invarianten sind, welche nur von r_1 und r_2 abhängen, ergibt, daß immer die Quotienten der in den rechten Gliedern von (25) bis (29) auftretenden Integrale mit dem Normierungsintegral Konstanten sind, welche nicht von L abhängen.

Sodann ergeben sich die Matrixelemente zu:

$$M_{l_1 l_2 L} = \sum_\tau \{F(\alpha, \beta, \gamma, 0, \tau) A_\tau \pm F(\alpha, \beta, \gamma, r, \tau) B_\tau\}, \tag{29}$$

wo die Konstanten A_τ und B_τ nicht mehr von L abhängen.

Die Konstanten A_τ und B_τ sind gewisse Integrale über die radialen Eigenfunktionen, welche man leicht berechnen könnte, und die bis auf einen numerischen Faktor mit den Slaterschen F und G übereinstimmen. Man kann $F(\alpha, \beta, \gamma, r, \tau)$ und $F(\alpha, \beta, \gamma, 0, \tau)$ in einer etwas mehr übersichtlichen Form schreiben, wenn man die Faktoren, welche von L nicht abhängen und welche also belanglos sind, nicht mitnimmt. Man erhält, da $r = (\beta - \gamma)/2$ ist:

$$F\left(\alpha, \beta, \gamma, \frac{\beta - \gamma}{2}, \tau\right) = \frac{\beta!}{\gamma!} \left\{1 - \frac{\alpha(\delta+1)(\tau - r)(\tau + r + 1)}{(\alpha+\gamma)^2 \cdot 1^2} + \frac{\alpha(\alpha-1)(\delta+1)\delta(\tau-r)(\tau-r-1)(\tau+r+1)(\tau+r+2)}{(\alpha+\gamma)^2(\alpha+\gamma-1)^2 \cdot 1^2 \cdot 2^2} - \cdots\right\} \tag{30}$$

und

$$F(\alpha, \beta, \gamma, 0, \tau) = 1 - \frac{\alpha(\delta+1)\tau(\tau+1)}{(\alpha+\beta)(\alpha+\gamma) \cdot 1^2} + \frac{\alpha(\alpha-1)(\delta+1)\delta\tau(\tau-1)(\tau+1)(\tau+2)}{(\alpha+\beta)(\alpha+\beta-1)(\alpha+\gamma)(\alpha+\gamma-1) \cdot 1^2 \cdot 2^2} - \cdots, \tag{31}$$

wo α, β, γ in (6) definiert sind.

Bei festem τ und großen Werten der Quantenzahlen geht $F(\alpha, \beta, \gamma, r, \tau)$ bis auf einen Zahlenfaktor annähernd über in:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, r, \tau) = (L^2 - r^2)^r \sum_\lambda K_\lambda (l_1^2 + l_2^2 + 2 l_1 l_2 - L^2)^\lambda (4 l_1 l_2)^{-\lambda}.$$

Wenn Θ im klassischen Vektorgerüst der Winkel zwischen $\boldsymbol{l}_1$ und $\boldsymbol{l}_2$ ist, so wird:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, r, \tau) = (L^2 - r^2)^r \sum K_\lambda \left(\frac{1 - \cos\Theta}{2}\right)^\lambda.$$

Da K_λ nach (20) gegeben ist durch

$$\sum K_\lambda u^\lambda = \left(\frac{d}{du}\right)^{\tau + r} u^{\tau + r} (1 - u)^{\tau + r},$$

so ergibt sich, wenn $\cos\Theta = 1 - 2u$ gesetzt wird:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, r, \tau) = (L^2 - r^2)^r (-2)^{\tau + r} \left(\frac{d}{d\cos\Theta}\right)^{\tau + r} \left(\frac{1 - \cos\Theta}{2}\right)^{\tau + r} \left(\frac{1 + \cos\Theta}{2}\right)^{\tau - r}.$$

Für $r = 0$, d. h. für die Integrale J_1 und J_2 folgt sodann bis auf einen Zahlenfaktor:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, 0, \tau) = P_\tau(\cos\Theta),$$

was mit dem klassischen Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie übereinstimmt. Für die Austauschintegrale J_3 und J_4 findet man:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, r, \tau) = (L^2 - r^2)^r \left(\frac{d}{d\cos\Theta}\right)^r P_\tau^r(\cos\Theta),$$

wo $r = l_1 - l_2$. Für große Werte der Quantenzahlen verschwindet also der Einfluß der Austauschintegrale nicht, außer wenn r klein ist.

Die Summe (29) ist keine unendliche Reihe, wie der klassische Ausdruck (12), da $F(\alpha, \beta, \gamma, r, \tau)$ Null ist, wenn τ größer ist als $\alpha + \beta - r$, und auch wenn $\tau < r$. Dies ergibt sich auch sofort aus der Betrachtung des Integrals (14) (vgl. H. A. Kramers, l. c.). Wir können noch etwas über die Konstanten A_τ und B_τ aussagen, wenn wir auf die wirklichen Wellenfunktionen zurückgehen. Wir machen die Substitution:

$$x_k' = -x_k, \quad y_k' = -y_k, \quad z_k' = -z_k,$$

wo x_k, y_k, z_k die Koordinaten des ersten bzw. zweiten Elektrons sind. Das Integral ist Null, wenn der Integrand bei einer dieser Substitutionen sein Zeichen umkehrt. Wir nennen den Integrand in diesem Fall gerade, im entgegengesetzten Fall ungerade. Nun ist der Operator Ω_τ ungerade, wenn $\tau = 1, 3, 5, \ldots$ ist. Das Produkt der Wellenfunktionen,

welche in symbolischer Schreibweise in (11a) und (11b) vorkommen, ist immer gerade; in (11c) und (11d) dagegen ist dies Produkt ungerade, wenn $l_1 + l_2 = 1, 3, 5, \ldots$ ist.

Hieraus ergibt sich notwendigerweise für die Konstanten A_τ und B_τ:

$$\left.\begin{aligned} A_\tau &= 0, \quad \text{wenn} \quad \tau = 1, 3, 5, \ldots \\ B_\tau &= 0, \quad \text{wenn} \quad l_1 + l_2 + \tau = 1, 3, 5, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Durch dies Resultat reduziert sich die Anzahl der Terme in der Summe (29) noch weiter. Die Summe (29) enthält als Spezialfälle alle Slaterschen Formeln für spezielle Zwei-Elektronen-Konfigurationen[1]). Im besonderen Fall, wo die zwei Elektronen äquivalent sind, fällt der Unterschied zwischen den ξ und $\bar{\xi}$ fort, weil dann die Eigenfunktionen der beiden Elektronen dieselben sind; auch ist sodann $l_1 = l_2$ und also $\alpha = 2\,l_1 - L$ und $\beta = \gamma = L$. Es wird also $r = 0$ und, wie man sich leicht überzeugt, $A_\tau = B_\tau\,(-1)^L$ und die Matrixelemente ergeben sich zu:

$$M_{l_1 l_2 L} = \sum_\tau A_\tau F\,(2\,l_1 - L, L, L, 0, \tau) \cdot \{1 \pm (-1)^L\}.$$

Man hat das Plus- oder das Minuszeichen zu wählen, je nachdem die Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch in den beiden Elektronen genommen werden muß. Diese Annahme hängt ab von der Wahl der Funktion der Spinkoordinaten, mit der die Wellenfunktion (9) kombiniert wird. Hierauf werden wir im nächsten Paragraphen eingehen.

II. Die Matrixelemente der Spin-Bahnkopplung.

§ 3. Wir gehen jetzt über zur Berechnung der energetischen Einflüsse der Spine der beiden Elektronen. Zuerst suchen wir die Matrixelemente vom Term I der Formel (4), welcher die Wechselwirkung vom Spin des ersten mit der Bahn des ersten Elektrons angibt.

Dieser Term hat die Form:

$$\Omega = C\,(\boldsymbol{l}_1 \cdot \boldsymbol{s}_1), \tag{33}$$

d. h. er ist gleich dem skalaren Produkt eines Vektors $\boldsymbol{l}_1$, welcher von den Bahnkoordinaten des ersten Elektrons, mit einem Vektor $\boldsymbol{s}_1$, welcher von den Spinkoordinaten des ersten Elektrons abhängt, multipliziert mit einer nur von r_1 abhängenden Invariante C. Wir führen nun die Spinvektoren (x_1, y_1) bzw. (σ_1, τ_1) ein. Quadratische Ausdrücke in den Komponenten

[1]) J. C. Slater, l. c.; E. U. Condon u. G. H. Shortley, Phys. Rev. **37**, 1025, 1931.

des ersten bzw. zweiten Spinvektors transformieren sich wie die Komponenten von Vektoren, welche von den Bahn- bzw. den Spinkoordinaten des ersten Elektrons abhängen. Mit Hilfe dieser Spinvektoren schreiben wir den Operator (33) symbolisch [vgl. (13)]:

$$\Omega_I = (-\tau_1 x_1 + \sigma_1 y_1)^2. \tag{34}$$

Die Berechnung der Matrixelemente dieses Operators verläuft nun in zwei Stufen. Wir brauchen als Wellenfunktionen die $2J+1$ Funktionen ψ_J^M ($J \geqq M \geqq -J$), welche zum totalen Impulsmoment J gehören (unter Berücksichtigung des Spinmomentes). Diese Wellenfunktionen sind lineare Kombinationen von Produkten $\psi_L^{m_L}\,\psi_S^{m_S}$, wo $L \geqq m_L \geqq -L$ und $S \geqq m_S \geqq -S$. Die Funktionen $\psi_L^{m_L}$ sind Funktionen der Bahnkoordinaten der beiden Elektronen, die Funktionen $\psi_S^{m_S}$ dagegen solche der Spinkoordinaten. Die Transformationseigenschaften dieser Funktionen können wir sofort finden.

Die Transformationseigenschaften der $2L+1$ Funktionen $\psi_L^{m_L}$ werden angegeben durch die $2L+1$ Monome:

$$\varphi_L^{m_L} = \xi^{L+m_L}\,\eta^{L-m_L}, \tag{35}$$

wo (ξ, η) ein Spinvektor ist. Wir fassen sie mittels eines konstanten Spinvektors (a, b) zusammen in der Invariante:

$$T^{2L} = (-b\xi + a\eta)^{2L}. \tag{36}$$

In analoger Weise werden die Transformationseigenschaften der $2S+1$ Funktionen $\psi_S^{m_S}$ angegeben durch die $2S+1$ Monome:

$$\varphi_S^{m_S} = S_+^{S+m_S}\,S_-^{S-m_S}, \tag{37}$$

wo (S_+, S_-) ein Spinvektor ist. Wir fassen diese Monome zusammen in die Invariante:

$$U^{2S} = (-bS_+ + aS_-)^{2S}. \tag{38}$$

Die Transformationseigenschaften der $2J+1$ Funktionen ψ_J^M folgen sodann aus der Invariante:

$$\Phi_{p,q,r} = S^p\,T^q\,U^r, \tag{39}$$

wo:

$$S = (+S_+\eta - S_-\xi),$$
$$p = L + S - J,$$
$$q = J + L - S,$$
$$r = J + S - L.$$

Die Koeffizienten von den $2J+1$ Monomen $a^{J-M}b^{J+M}$, welche sich durch Ausschreiben von (39) ergeben, sind lineare Kombinationen von Produkten $\xi^{L+m_L}\eta^{L-m_L}S_+^{S+m_S}S_-^{S-m_S}$ und transformieren sich wie die $2J+1$ Funktionen ψ_J^M.

Als erste Stufe berechnen wir nun die Matrixelemente des Operators (34) in bezug auf die Wellenfunktionen (39). Wir haben in diesen Wellenfunktionen noch nicht festgesetzt, wie die Funktionen „des L-Gerüstes" (35) bzw. „des S-Gerüstes" (37) aus Funktionen der Bahn- bzw. der Spinkoordinaten der beiden einzelnen Elektronen aufgebaut sind. In der ersten Stufe hat also der Index 1 im Operator, welcher anzeigt, daß dieser eine Funktion der Koordinaten des ersten Elektrons ist, keinen Sinn, und wir erhalten ein Resultat, das unabhängig von der Anzahl Elektronen gilt. Wir nennen diese erste Stufe die Kopplung des Vektors $\boldsymbol{L}$ mit dem Vektor $\boldsymbol{S}$. Als zweite Stufe werden wir zu beachten haben, wie die Funktionen (35) bzw. (37) aus Funktionen der einzelnen Elektronen aufgebaut sind. Wir haben sodann die Kopplung der Bahnimpulsmomente der beiden Elektronen $\boldsymbol{l}_1$ und $\boldsymbol{l}_2$ zu einem totalen $\boldsymbol{L}$ und die Kopplung der Spinmomente der beiden Elektronen zu einem totalen $\boldsymbol{S}$ zu betrachten.

Als erste Stufe berechnen wir also das Integral:

$$J_I = \int S^{*p'}\, T^{*q'}\, U^{*r'}\, \Omega_I\, S^p\, T^q\, U^r\,. \tag{40}$$

Dies Integral besteht aus einer Summe von Integralen der Form:

$$\int \xi^{*L'+m'_L}\eta^{*L'-m'_L}S_+^{*S'+m'_S}S_-^{*S'-m'_S}(x_1\tau_1)^{2+\varrho}(\sigma_1 y_1)^{2-\varrho}\,\xi^{L+m_L}\eta^{L-m_L}S_+^{S+m_S}S_-^{S-m_S}, \tag{41}$$

wo $2 \geqq \varrho \geqq -2$. Das Integral (41) ist das Produkt eines Integrals über das L-Gerüst mit einem Integral über das S-Gerüst. Das Integral über das L-Gerüst lautet:

$$J_{L\,m_L}^{L'\,m'_L} = \int \xi^{*L'+m'_L}\eta^{*L'-m'_L}x_1^{2+\varrho}y_1^{2-\varrho}\,\xi^{L+m_L}\eta^{L-m_L}. \tag{42}$$

Alle Integrale dieser Art faßt man mit Hilfe der Spinvektoren (A, B) und (a, b) zusammen in das Integral:

$$J_L^{L'} = \int (-b^*\xi^* + a^*\eta^*)^{2L'}(-Bx_1 + Ay_1)^2(-b\xi + a\eta)^{2L}. \tag{43}$$

Die Invariante $(-Bx + Ay)^2$ faßt die Operatoren $x_1^{2+\varrho}y_1^{2-\varrho}$ $(2 \geqq \varrho \geqq -2)$ zusammen. Die Allgemeinheit des Resultats wird in keinerlei Weise beeinträchtigt, wenn man diese Operatoren durch Operatoren ersetzt, welche aufgebaut sind aus ξ, η, ξ^* und η^* (vgl. hierzu den vorigen Paragraphen).

Wir werden hier aber anstatt der Substitution (15) ein allgemeines Konstruktionsgesetz für solche Operatoren geben:

$$\Omega_L^{L'} = (-Bx_1 + Ay_1)^2 = C_L^{L'}(-B\xi + A\eta)^{1+s}(A\xi^* + B\eta^*)^{1-s} \quad (s = 0, \pm 1). \tag{44}$$

Der Koeffizient von $A^{2-\varrho}B^{2+\varrho}$, welchen man durch Ausschreiben von (44) erhält, liefert den erwünschten Operator in ξ, η, ξ^* und η^*, durch welchen $x_1^{2+\varrho}y_1^{2-\varrho}$ ersetzt werden soll. Die Zahl s in (41) ist zunächst noch unbestimmt, wird aber bestimmt durch die Forderung, daß das Integrationsresultat nicht Null werden darf. Für $L' = L+1$ haben wir $s = 1$ zu wählen und haben also den Operator:

$$\Omega_L^{L+1} = C_L^{L+1}(-B\xi + A\eta)^2. \tag{45}$$

Für $L' = L$ bzw. $L' = L-1$ haben wir $s = 0$ bzw. $s = -1$ zu setzen. Mit diesen Operatoren berechnen wir nun das Integral (43), und zwar in der Weise, daß wir im Integral überall ξ^* bzw. η^* durch $\partial/\partial\xi$ bzw. $\partial/\partial\eta$ ersetzen. Die Allgemeingültigkeit der Resultate wird auch hierdurch nicht beeinträchtigt. Nach dem Differenzieren finden wir als Resultate (unter der erlaubten Verabredung, daß das $\int$-Zeichen fortgelassen wird, sobald die ξ und η aus dem Integrand verschwunden sind):

$$J_L^{L+1} = C_L^{L+1}(2L+2)!\,(aa^* + bb^*)^{2L}(Aa^* + Bb^*)^2, \tag{46a}$$

$$J_L^{L} = -C_L^{L}\,2L(2L)!\,(aa^* + bb^*)^{2L-1}(Aa^* + Bb^*)(-Ba + Ab), \tag{46b}$$

$$J_L^{L-1} = C_L^{L-1}(2L)!\,(aa^* + bb^*)^{2L-2}(-Ba + Ab)^2. \tag{46c}$$

Für $|L' - L| > 1$ ist $J_L^{L'}$ immer Null.

Die Resultate (46a, b, c) hätte man offenbar auch sofort aus (43) durch eine der Substitution (15) ähnliche Substitution ableiten können. Wir führen in den Operator $(-Bx_1 + Ay_1)^2$ eine von (15) etwas verschiedene Substitution ein:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \lambda\xi - \mu\eta^*, \\ y_1 &= \lambda\eta + \mu\xi^*. \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Indem man bei den Multiplikationen die gesternten Faktoren gemäß (44) jeweils allen anderen nachfolgen läßt, und sodann ξ^* durch $\partial/\partial\xi$ und η^* durch $\partial/\partial\eta$ ersetzt, erhält man die Resultate (46a, b, c), wenn:

$$\binom{2}{1-s}\lambda^{1+s}\mu^{1-s} = C_L^{L+s} \tag{48}$$

gesetzt wird.

Die Integrale über das S-Gerüst, zu welchem (41) Anlaß gibt, folgen in genau derselben Weise. Mittels der Substitution:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \varkappa S_+ - \nu S_-^*, \\ \tau_1 &= \varkappa S_- + \nu S_+^* \end{aligned} \tag{49}$$

erhält man die Resultate (46a, b, c), wo überall L durch S ersetzt ist und wo

$$\binom{2}{1-t} \varkappa^{1+t} \nu^{1-t} = C_S^{s+t} \tag{50}$$

ist.

Da die Wellenfunktionen im Integral (40) nicht normiert sind, haben wir noch das Normierungsintegral:

$$J_N = \int S^{*p}\, T^{*q}\, U^{*r}\, \Omega_N\, S^p\, T^q\, U^r \tag{51}$$

zu berechnen. Um bei der hier verfolgten Betrachtungsweise anzuknüpfen, müssen wir die Berechnung des Normierungsintegrals als die Berechnung der Matrixelemente des Operators $\Omega_N = 1$ ansehen. Da wir hier nicht den absoluten Wert von Matrixelementen berechnen, so können wir unsere obigen Betrachtungen weiter verfolgen, indem wir die Invariante Ω_N schreiben in der Form:

$$\Omega_N = C_L \cdot C_S, \tag{52}$$

wo C_L bzw. C_S Invarianten sind, welche nur vom L- bzw. S-Gerüst abhängen. Sodann zerfällt unser Normierungsintegral in eine lineare Kombination von Produkten eines Integrals über das L- und eines Integrals über das S-Gerüst. Die Integrale über das L-Gerüst fassen wir, wie im vorhergehenden, zusammen im Integral:

$$J_L = \int (-b^* \xi^* + a^* \eta^*)^{2L}\, C_L\, (-b\,\xi + a\,\eta)^{2L} = C_L (2L)!\, (a a^* + b b^*)^{2L}. \tag{53}$$

Das Resultat auf der rechten Seite haben wir wieder erhalten, indem wir ξ^* durch $\partial/\partial\xi$ und η^* durch $\partial/\partial\eta$ ersetzen.

Die Integrale über das S-Gerüst ergeben sich, indem man in (53) überall L durch S ersetzt.

Die Berechnung des Integrals (40) und des Normierungsintegrals (51) verläuft nun sehr leicht, indem wir in diesen Integralen dieselben Substitutionen wie in den Integralen über das L- und das S-Gerüst einführen.

Wir ersetzen Ω_I durch einen Operator in ξ, η, S_+, S_- und ihre Konjugierten durch die Substitutionen (47) und (49). Dadurch erhalten wir aus dem Operator (34):

$$\Omega_I = (\lambda\varkappa\,\{\eta S_+\} + \mu\nu\,\{\eta^* S_+^*\} - \lambda\nu\,\{\xi S_+^*\} + \varkappa\mu\,\{\xi^* S_+\})^2, \tag{54}$$

wo:

$$\{\eta S_+\} = \eta S_+ - \xi S_- \cdot \{\xi S_+^*\} = \xi S_+^* + \eta S_-^* \text{ usw.}$$

Durch Ausschreiben dieses Operators, wobei wir wiederum jeweils alle gesternten Faktoren *nach* den anderen schreiben, erhalten wir eine Summe von 10 Termen, welche alle quadratisch in den Symbolen $\{\}$ sind:

$$\Omega_I = \lambda^2 \varkappa^2 \{\eta S_+\}^2 + \mu^2 \nu^2 \{\eta^* S_+^*\}^2 + 2\lambda\varkappa\mu\nu \{\eta S_+\}\{\eta^* S_+^*\} + \cdots \quad (55)$$

Die konstanten Faktoren in $\lambda, \varkappa, \mu, \nu$ haben die Bedeutung, welche in (47) und (49) angegeben ist. Indem wir sie durch die betreffenden Konstanten C_L^{L+s} und C_S^{S+t} mittels (48) und (50) ersetzen, sehen wir, daß der Operator (55) aus einer Summe von 9 Operatoren besteht, welche je für sich mit einer anderen Konstante $C_L^{L+s} C_S^{S+t}$ multipliziert erscheinen $(s, t = 0, \pm 1)$. Wir bedenken nun, daß das Integral (40) nur dann von Null verschieden ist, wenn ξ^*, η^* bzw. S_+^*, S_-^* bzw. a^*, b^* im selben gesamten Grade vorkommen wie ξ, η bzw. S_+^*, S_-^* bzw. a, b. Das bedeutet aber, daß das Integral (40) nur bei einer geeigneten Wahl von p', q', r' von Null verschieden ist. Im besonderen ergibt sich sofort aus dem Umstand, daß a^*, b^* im selben gesamten Grade vorkommen müssen wie a, b, daß $q' + r' = q + r$, d. h. $J' = J$ sein muß. Wenn wir nun das Integral (40) durch die Zerlegung des Operators (55) in 9 Operatoren in 9 Integrale zerlegen, so ergibt sich, daß jedes dieser Integrale nur bei einer bestimmten und für jedes Integral verschiedenen Wahl von p', q', r' von Null verschieden ist: Damit der Operator, welcher mit $C_L^{L+s} C_S^{S+t}$ multipliziert erscheint, bei der Integration ein von Null verschiedenes Resultat ergibt, muß offenbar $p' + q' = 2L + 2s$ und $p' + r' = 2S + 2t$ gelten.

Wir berechnen nun die 9 Integrale, indem wir überall ξ^* bzw. η^* durch $\partial/\partial\xi$ bzw. $\partial/\partial\eta$ und S_+^* bzw. S_-^* durch $\partial/\partial S_+$ bzw. $\partial/\partial S_-$ ersetzen. Die normierten Matrixelemente erhalten wir, wenn wir (40) dividieren durch den Normierungsfaktor:

$$\left\{\int \Phi^*_{pqr} \Phi_{pqr} \cdot \int \Phi^*_{p'q'r'} \Phi_{p'q'r'}\right\}^{1/2}. \quad (56)$$

Wir berechnen das Normierungsintegral (51), indem wir ξ^* durch $\partial/\partial\xi$ usw. ersetzen, zu[1]):

$$\int \Phi^*_{pqr} \Omega_N \Phi_{pqr} = C_L \cdot C_S \cdot \frac{p!\,(p+q+r+1)!}{(q+r+1)!} (a a^* + b b^*)^2. \quad (57)$$

---

[1]) Die einzige etwas umständlichere Rechnung, welche bei der Auswertung der Integrale auftritt, ist:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial\eta\,\partial S_+} - \frac{\partial^2}{\partial\xi\,\partial S_-}\right) S^p T^q U^r = p\,(p+q+r+1)\, S^{p-1} T^q U^r.$$

Unter Benutzung von (57) ergeben sich die normierten Matrixelemente, wenn $v = p + q + r$ gesetzt wird, zu[1]):

$$\left.\begin{aligned}
\Omega_{L\ ,S\ ,J}^{L+1,\,S+1,\,J} &= \sqrt{(p+2)(p+1)(v+3)(v+2)}\cdot\frac{C_L^{L+1}\cdot C_S^{S+1}}{\sqrt{C_{L+1}\cdot C_L\cdot C_{S+1}\cdot C_S}},\\
\Omega_{L\ ,S,\,J}^{L+1,\,S,\,J} &= -\sqrt{(p+1)(v+2)r(q+1)}\cdot\frac{C_L^{L+1}\cdot C_S^{S}}{C_S\sqrt{C_{L+1}\cdot C_L}},\\
\Omega_{L\ ,S\ ,J}^{L+1,\,S-1,\,J} &= \sqrt{r(r-1)(q+1)(q+2)}\cdot\frac{C_L^{L+1}\cdot C_S^{S-1}}{\sqrt{C_{L+1}\cdot C_L\cdot C_{S-1}\cdot C_S}},\\
\Omega_{L,\,S\ ,J}^{L,\,S+1,\,J} &= \sqrt{(p+1)(v+2)q(r+1)}\cdot\frac{C_L^{L}\cdot C_S^{S+1}}{C_L\sqrt{C_{S+1}\cdot C_S}},\\
\Omega_{L,\,S,\,J}^{L,\,S,\,J} &= \tfrac{1}{2}\{p(v+2)-qr\}\cdot\frac{C_L^{L}\cdot C_S^{S}}{C_L\cdot C_S},
\end{aligned}\right\}\quad(58)$$

wo p, q, r in (39) definiert sind.

Die nicht hingeschriebenen Matrixelemente ergeben sich durch Vertauschen von Anfangs- und Endzustand. Die Formeln (58) gelten allgemein für Atome mit einer willkürlichen Zahl von Leuchtelektronen[1]).

§ 4. Wir gehen jetzt zur zweiten Stufe der Berechnung über, d. h. wir berechnen die Konstanten C. Betrachten wir zuerst das Integral (43). Die in der Invariante $(-b\xi + a\eta)^{2L}$ zusammengefaßten $(2L+1)$ symbolischen Wellenfunktionen des L-Gerüstes sind aus Produkten von Wellenfunktionen des ersten bzw. zweiten Elektrons linear aufgebaut. Im vorigen Paragraphen haben wir schon angegeben, wie wir das in einer symbolischen Form darstellen können: wir haben die Invariante $(-b\xi + a\eta)^{2L}$ durch die Invariante (9) zu ersetzen, welche ja die $(2L+1)$ Funktionen des L-Gerüstes zusammenfaßt.

Wir schreiben also das Integral (43):

$$\begin{aligned}
J_L^{L'} &= \int (P^{*\alpha'}Q^{*\beta'}\bar{R}^{*\gamma'} + (-1)^f \bar{P}^{*\alpha'}\bar{Q}^{*\gamma'}R^{*\beta'})\cdot(-Bx_1 + Ay_1)^2\\
&\quad\cdot(P^{\alpha}Q^{\beta}\bar{R}^{\gamma} + (-1)^g \bar{P}^{\alpha}\bar{Q}^{\gamma}R^{\beta})\\
&= \mathrm{I} + (-1)^{f+g}\,\mathrm{II} + (-1)^g\,\mathrm{III} + (-1)^f\,\mathrm{IV},
\end{aligned}\quad(59)$$

wo

$$\begin{aligned}
\alpha' &= l_1 + l_2 - L',\\
\beta' &= L' + l_1 - l_2,\\
\gamma' &= L' + l_2 - l_1.
\end{aligned}$$

In den Wellenfunktionen des Anfangs- bzw. Endzustands müssen f bzw. g gerade gewählt werden, wenn sie symmetrisch, und ungerade, wenn sie antisymmetrisch sein sollen. Die Berechnung des Integrals verläuft nun nach den schon vorher benutzten Methoden. Das Integral besteht aus einer

[1]) Vgl. W. Kast, ZS. f. Phys. **79**, 731, 1932.

Summe von 4 Integralen, welche wir im letzten Gliede in (59) angegeben haben. Wir bedenken nun, daß der Operator eine Funktion nur von den Koordinaten des ersten Elektrons ist. Das bedeutet, daß die gesamte Potenz von ξ_2^*, η_2^* im Integral gleich der gesamten Potenz von ξ_2, η_2 sein muß, damit das Resultat nicht Null wird. Hieraus ergibt sich, daß die Integrale III und IV gleich Null sind, wenn $\alpha + \gamma \neq \alpha + \beta$ oder $l_1 \neq l_2$ gilt. Allgemeiner gilt, daß diese Integrale Null sind, wenn die beiden Elektronen nicht äquivalent sind, und also die radialen Eigenfunktionen der beiden Elektronen verschieden sind. Zur Berechnung des Integrals machen wir die schon oft benutzte Substitution:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \xi_1 - \eta_1^*, \\ y_1 &= \eta_1 + \xi_1^*. \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Die Rechnung vereinfacht sich, wenn wir auch noch die Substitution:

$$\left.\begin{aligned} A &= a - b^*, \\ B &= b + a^* \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

durchführen. Dadurch wird aus dem Operator:

$$(-B x_1 + A y_1)^2 = (\{a\eta_1\} + \{a^*\eta_1^*\} + \{a\xi_1^*\} - \{a^*\xi_1\})^2, \tag{62}$$

wo $$\{a\eta_1\} = a\eta_1 - b\xi_1$$

usw.

Wir schreiben nun diesen Operator aus und behalten die Reihenfolge der Faktoren streng bei. Im Integral (59) liefern dann für verschiedene Werte von L' nur einzelne Terme des Operators ein von Null verschiedenes Resultat, und zwar:

$$\left.\begin{aligned} &\{a\eta_1\}\{a\xi_1^*\} + \{a\xi_1^*\}\{a\eta_1\} && \text{für } L' = L+1, \\ &-\{a^*\eta_1^*\}\{a^*\xi_1\} - \{a^*\xi_1\}\{a^*\eta_1^*\} && \text{für } L' = L-1, \\ &\{a\eta_1\}\{a^*\eta_1^*\} + \{a^*\eta_1^*\}\{a\eta_1\} \\ &\quad -\{a\xi_1^*\}\{a^*\xi_1\} - \{a^*\xi_1\}\{a\xi_1^*\} && \text{für } L' = L. \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

Wir ersetzen jetzt ξ_1^* bzw. η_1^* durch $\partial/\partial\xi_1$ bzw. $\partial/\partial\eta_1$ und führen die Differentiationen aus. Dann ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} J_L^{L+1} &= 2\frac{(\delta+2)!\,\alpha!\,(\beta+1)!\,(\gamma+1)!}{(\beta+\gamma+3)!}\{C_1 - C_2(-1)^{f+g} \\ &\quad + (C_1(-1)^g - C_2(-1)^f)\delta_{aq}\}(a a^* + b b^*)^{\beta+\gamma}, \\ J_L^L &= 2\{[\beta(\delta+2) - \alpha\gamma]C_1[1 + (-1)^g\delta_{aq}] + [\gamma(\delta+2) \\ &\quad - \alpha\beta]\cdot C_2\cdot[(-1)^{f+g} + (-1)^f\delta_{aq}]\}\cdot\frac{\alpha!\,(\delta+1)!\,\beta!\,\gamma!}{(\beta+\gamma+2)!}(a a^* + b b^*)^{\beta+\gamma}, \\ J_L^{L-1} &= -2\frac{(\delta+1)!\,(\alpha+1)!\,\beta!\,\gamma!}{(\beta+\gamma+1)!}\{C_1 - C_2(-1)^{f+g} + (C_1(-1)^g \\ &\quad - C_2(-1)^f)\delta_{aq}\}\cdot(a a^* + b b^*)^{\beta+\gamma}, \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

wo $$\delta = \alpha + \beta + \gamma$$

und $$\delta_{\text{äq}} = \begin{cases} 1, & \text{wenn die Elektronen äquivalent,} \\ 0, & \text{wenn die Elektronen nicht äquivalent sind.} \end{cases}$$

C_1 und C_2 sind gewisse Integrale über die radialen Eigenfunktionen, um deren genaue Form wir uns hier nicht kümmern. Bei äquivalenten Elektronen wird $C_1 = C_2$.

Durch Vergleichen dieser Resultate mit (46), wo wir jetzt auch die Substitution (61) ausführen, erhalten wir:

$$C_L^{L+1} = 2\frac{(\delta+2)!\,\alpha!\,(\beta+1)!\,(\gamma+1)!}{(\beta+\gamma+3)!\,(2L+2)!}\{C_1 - C_2(-1)^{f+g} + (C_1(-1)^g - C_2(-1)^f)\,\delta_{\text{äq}}\}, \tag{65a}$$

$$C_L^L = 2\{[\beta(\delta+2) - \alpha\gamma]C_1[1 + (-1)^g\delta_{\text{äq}}] + [\gamma(\delta+2) - \alpha\beta] \cdot C_2[(-1)^{f+g} + (-1)^f\delta_{\text{äq}}]\} \cdot \frac{\alpha!\,(\delta+1)!\,\beta!\,\gamma!}{(\beta+\gamma+2)!\,2L\,(2L)!}, \tag{65b}$$

$$C_L^{L-1} = -2\frac{(\delta+1)!\,(\alpha+1)!\,\beta!\,\gamma!}{(\beta+\gamma+1)!\,(2L)!}\{C_1 - C_2(-1)^{f+g} + (C_1(-1)^g - C_2(-1)^f)\,\delta_{\text{äq}}\}. \tag{65c}$$

In derselben Weise erhalten wir aus dem Normierungsintegral (53) die Konstante C_L zu:

$$C_L = \frac{\alpha!\,\beta!\,\gamma!\,(\delta+1)!}{(\beta+\gamma+1)!\,(2L)!}\{N_1 + N_2(-1)^{f+g} + (N_1(-1)^g + N_2(-1)^f)\,\delta_{\text{äq}}\}. \tag{65d}$$

Die Konstanten C_S^S werden in derselben Weise berechnet. Wir ersetzen in (43) in der Invariante $(-bS_+ + aS_-)^{2S}$, welche die $(2S+1)$ Wellenfunktionen des S-Gerüstes zusammenfaßt, diese Wellenfunktionen durch lineare Kombinationen von Produkten der Spinfunktionen der einzelnen Elektronen. Wir beachten dann, daß der Spin eines Elektrons immer den Wert $\frac{1}{2}$ hat. Der totale Spin der beiden Elektronen hat also die Werte 1, 0. Es gibt zwei Spinfunktionen eines Elektrons, welche zu den Komponenten $\frac{1}{2}$ bzw. $-\frac{1}{2}$ vom Spin des Elektrons gehören. Sie transformieren sich wie s bzw. t, wenn (s, t) ein Spinvektor ist und haben für alle Elektronen dieselbe Form. Der Unterschied zwischen $\bar{\xi}$ und ξ, welchen wir im Falle der Spinvektoren, die sich auf die Bahnfunktionen der Elektronen bezogen, zu machen hatten, hat hier also keinen Sinn. Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Invariante $(-bS_+ + aS_-)^{2S}$ durch

$$\Phi_S = (-s_2t_1 + s_1t_2)^{1-S}(-bs_1 + at_1)^S(-bs_2 + at_2)^S \tag{66}$$

ersetzt werden muß, wo die Spinvektoren (s_1, t_1) bzw. (s_2, t_2) sich auf das erste bzw. zweite Elektron beziehen.

Diese Invariante Φ_S faßt die $(2S+1)$ Funktionen des S-Gerüstes zusammen und gibt an, wie sie aus den Funktionen der einzelnen Elektronen aufgebaut sind. Die Funktion Φ_S ist schon in der Form (66) symmetrisch bzw. antisymmetrisch, je nachdem S ungerade (d. h. 1) bzw. gerade (d. h. 0) ist. Da die totale Wellenfunktion antisymmetrisch sein soll, haben wir in (29) das Pluszeichen zu wählen, wenn die zugehörige Spinfunktion antisymmetrisch, und das Minuszeichen, wenn die Spinfunktion symmetrisch ist. In (65) dürfen wir für f bzw. g den Wert von S der betreffenden Wellenfunktion einsetzen.

Die Berechnung der Integrale

$$\left.\begin{aligned} J_S^{S'} &= \int \Phi_{S'}^* (-B\sigma_1 + A\tau_1)^2 \Phi_S, \\ J_S &= \int \Phi_S^* \Phi_S \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

verläuft nun ebenso wie die Berechnung der Integrale des L-Gerüstes und liefert die Konstanten $C_S^{S'}$ und C_S zu:

$$C_S^{S+1} = 2\frac{(S+3)!\,(1-S)!\,(S+1)!\,(S+1)!}{(2S+3)!\,(2S+2)!}C, \tag{68 a}$$

$$C_S^{S} = 2\{S(S+3) - (1-S)S\}\frac{(1-S)!\,(S+2)!\,S!\,S!}{(2S+2)!\,2S\,(2S)!}C, \tag{68 b}$$

$$C_S^{S-1} = -2\frac{(S+2)!\,(2-S)!\,S!\,S!}{(2S+1)!\,(2S)!}C, \tag{68 c}$$

$$C_S = \frac{(1-S)!\,(S+2)!\,S!\,S!}{(2S+1)!\,(2S)!}N. \tag{68 d}$$

Die Berechnung der Formeln (64) und (68) ist genau dieselbe wie die Berechnung der Kronig-Hönlschen Formeln und liefert auch dieselben Resultate (vgl. H. A. Kramers, l. c.; H. C. Brinkman, Diss. S. 48). Wir haben hier eine etwas vereinfachte Methode der Berechnung gegeben.

Wir haben jetzt die Matrixelemente der Spin-Bahnkopplung des Terms I der Formel (4) gefunden. Sie ergeben sich aus (58) durch Substitution von (65) und (68) und stimmen mit den Johnsonschen Formeln überein (M. H. Johnson, l. c.), ausgenommen, was den bei uns mitgenommenen Einfluß der Antisymmetrisierung der Wellenfunktionen betrifft[1]). Diese Unterschiede fallen aber beim Zusammennehmen der Matrixelemente von I und II in (4) fort.

[1]) Dieser Punkt wurde eben von Shortley (l. c.) geklärt.

§ 5. Die Berechnung der Matrixelemente des Terms II verläuft in genau derselben Weise. Der einzige Unterschied, welcher in den Formeln auftritt, entsteht bei der Berechnung der Konstanten C. Die Operatoren in den Integralen (59) und (67) beziehen sich jetzt auf das zweite Elektron. Man erhält fast dieselben Formeln; nur kehren in (68a) und (68b) die Ausdrücke für C_S^{S+1} und C_S^{S-1} ihr Vorzeichen um und werden in (65a) und (65c) C_L^{L+1} und C_L^{L-1} mit $(-1)^{f+g}$ multipliziert.

Bei der Berechnung der Matrixelemente des Terms III werden wir mehrere Vernachlässigungen machen. Erstens nehmen wir nur den ersten Term der Entwicklung des Faktors $1/r_{12}^3$ mit und setzen ihn also einfach gleich $1/r_{gr}^3$. Sodann können wir einen Teil der Terme, welche in III auftreten, in I und II aufnehmen, nämlich $\frac{e^2}{2mc^2}\frac{[\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{v}_1]}{r_{gr}^3}\boldsymbol{s}_1$. Von den übrigbleibenden Termen nehmen wir nur $\frac{e^2}{mc^2}\frac{[\boldsymbol{r}_2\boldsymbol{v}_2]}{r_{gr}^3}\boldsymbol{s}_1$ mit. Wie man die vernachlässigten Terme von III berechnen kann, hat Wolfe (l. c.) gezeigt, er vernachlässigt sie aber auch bei seinen Anwendungen. Wir nehmen an, daß ihr Einfluß klein ist.

Beim Term IV machen wir dieselben Vernachlässigungen und behalten also schließlich nur die Terme:

$$\text{III} = -\frac{e^2}{mc^2}\frac{[\boldsymbol{r}_2\boldsymbol{v}_2]}{r_{gr}^3}\boldsymbol{s}_1,$$

$$\text{IV} = -\frac{e^2}{mc^2}\frac{[\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{v}_1]}{r_g^3}\boldsymbol{s}_2.$$

Die Formeln, welche sich für die Matrixelemente ergeben, unterscheiden sich jetzt auch hier kaum von den Matrixelementen des Terms I. Der einzige Unterschied ist, daß bei den Matrixelementen des Terms III C_L^{L+1} und C_L^{L-1} in (65a) und (65c) mit $(-1)^{f+g}$ multipliziert erscheinen und daß bei den Matrixelementen des Terms IV C_S^{S+1} und C_S^{S-1} in (68a) und (68c) ihr Zeichen umkehren. Die zwei in den Matrixelementen von III und IV auftretenden Konstanten sind natürlich von C_1 und C_2 verschieden. Vom Term V nehmen wir an, daß sein Einfluß klein ist und vernachlässigen ihn völlig. Wir erhalten also bei unserer Berechnung der Matrixelemente der Spin-Bahnkopplung vier Konstanten, welche mit gewissen radialen Integralen zusammenhängen, die man leicht angeben kann. Die Lage der Energieniveaus erhält man durch Lösung der zur Störungsmatrix gehörigen Sekulargleichung als Funktion der Parameter A_τ, B_τ und C_τ.

Wolfe hat an sp-Konfigurationen wahrscheinlich gemacht, daß die $(l_2 s_1)$-Kopplung (Term III) gegen die $(l_1 s_1)$-Kopplung (Term I) nicht zu

vernachlässigen ist. Dies dürfte bei verwickelteren Konfigurationen auch der Fall sein. Immerhin muß man darauf vorbereitet sein, daß angesichts des Versagens der Slaterschen Formeln in vielen Fällen bei kleinem Spineinfluß[1]), auch bei schweren Elementen, wo die Spinwirkung von derselben Ordnung ist wie die elektrostatische Wirkung, in den meisten Fällen keine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten gefunden wird. Da die Formeln mittels einer Störungsrechnung erster Ordnung und unter Berücksichtigung einer einzigen Elektronenkonfiguration berechnet sind, so haben sie nur eine beschränkte Anwendbarkeit. Auch das Ersetzen der abgeschlossenen Schalen durch ein Zentralfeld wird in vielen Fällen nicht berechtigt sein.

Prof. Kramers möchte ich für sein dauerndes Interesse und viele gute Ratschläge herzlich danken; u. a. verdanke ich ihm die elegante Form der Formel (23).

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit, November 1932.

[1]) E. U. Condon u. G. H. Shortley, Phys. Rev. **37**, 1025, 1931.

Untersuchungen an schnellschwingenden Pendeln in Flüssigkeiten.

Von **A. Krebs** in Heidelberg und **H. Landsberg** in Frankfurt (Main).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. November 1932.)

An schnell — in verschiedenen Flüssigkeiten — pendelnden Kugeln (Frequenz ungefähr 60 Hertz) werden Messungen über die Frequenzänderung und die Dämpfung in Abhängigkeit von den spezifischen Eigenschaften der umgebenden Flüssigkeit angestellt. Die von Kolaček für die Frequenzerniedrigung und von Klemenčič für die Dämpfung aufgestellten Formeln werden auch in diesem Frequenzbereich weitgehend bestätigt.

Einleitung.

Wie neuere Arbeiten[1]) zeigen, haben die Untersuchungen des Einflusses der verschiedenen Eigenschaften von Flüssigkeiten auf die Schwingung eintauchender fester Körper noch zu keinem abschließenden Ergebnis geführt. Wir haben daher versucht, durch Verwendung schneller Schwingungen das Beobachtungsmaterial zu ergänzen.

Beim Schwingen von Körpern in Flüssigkeiten treten, gegenüber Luft, zwei Effekte auf: einerseits eine Abnahme der Schwingungszahl, andererseits eine Verminderung der Schwingungsweite in Abhängigkeit von den spezifischen, insbesondere elastischen Eigenschaften des den Körper umgebenden Mediums. Eine analytische Behandlung des Problems versuchte Stokes[2]), indem er unter gewissen Voraussetzungen[3]) folgende Bewegungsgleichung aufstellte:

$$F = -A\frac{d^2x}{dt^2} - B\frac{dx}{dt},$$

wobei F die auf die Flüssigkeit ausgeübte Kraft, das erste Glied eine hauptsächlich für die Tonerniedrigung, das zweite Glied eine für die Dämpfung der Schwingungen charakteristische Größe darstellen, deren genauere Bedeutung weiter unten dargelegt werden wird.

---

[1]) G. W. Brindley, Phil. Mag. **11**, 633, 1931; F. E. Hoare, ebenda **8**, 906, 1929; **9**, 502, 1930; **12**, 403, 1931; E. Tyler, ebenda **13**, 1099, 1932; H. Martin, Ann. d. Phys. **77**, 627, 1925.

[2]) G. Stokes, Fortschr. d. Phys. 1850/51, S. 94.

[3]) Keine Gleitung zwischen Kugel und Flüssigkeit, Geschwindigkeit so klein, daß Geschwindigkeitsquadrat vernachlässigbar, Amplitude relativ klein und konstant.

Versuche mit *schnell* schwingenden *Pendeln* sind unseres Wissens bis jetzt noch nicht unternommen worden. Auerbach[1]) arbeitete mit Stimmgabeln und Gefäßen, Kalähne[2]) und Martin[3]) mit Röhren bzw. Saiten hoher Schwingungszahl, wobei durch die Dimensionen der schwingenden Körper gewisse Randbedingungen in die Betrachtungen eingeführt werden mußten. Andere Forscher[4]) benutzten bei ihren Beobachtungen langsam schwingende Pendel.

Versuchsanordnung.

Zu den Messungen wurden Kugeln aus verschiedenem Material und von verschiedenen Durchmessern verwandt. Die Kugeln waren an dünnen Stahlstäben von 0,1 cm Durchmesser und 4 bis 6 cm Länge befestigt; sie hingen an einem Stativ, das zur Vermeidung äußerer Resonanzeffekte mit Gummisockeln abgefedert war. Zur Anregung der Pendel wurde ein Magnet benutzt, der durch den Strom eines Schwingungskreises in Dreipunktschaltung erregt wurde. Dabei dienten als Röhre eine Telefunkenröhre Type RV 218[III], als Selbstinduktion Kupferspulen auf Eisenkern und als Kapazitäten Minos Plattenverdichter. Als anregender Magnet wurde ein Kopfhörersystem von 6 bzw. 2000 Ohm Widerstand benutzt; der Magnet befand sich außerhalb der Flüssigkeit. Die durch Pendelmasse, Drahtdicke und Drahtlänge gegebene Eigenschwingung des Pendels in Luft wurde durch Verändern der Selbstinduktion bzw. der Kapazität ermittelt. Die Einzelheiten des Aufbaues zeigt Fig. 1.

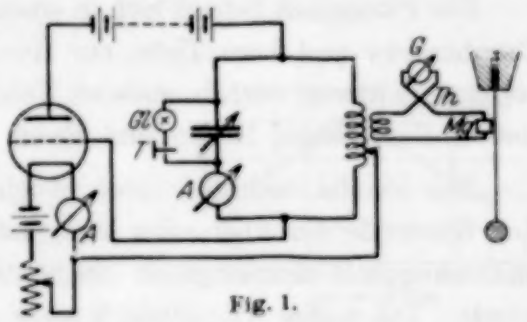


Fig. 1.

Will man den Einfluß des Kugelmaterials und den der verschiedenen Flüssigkeitskonstanten auf die Schwingung möglichst genau ermitteln, so muß man bei gleichbleibender Anregungskraft die Periode der Anstöße so lange variieren, bis die Amplitude des Pendels wieder ihr Maximum erreicht. Diese Maximalamplitude und die dazugehörige Frequenz gestatten

---

[1]) F. Auerbach, Wied. Ann. **3**, 157, 1878; **17**, 964, 1882; Winkelmanns Handb. d. Phys. II, 117ff., 1909.

[2]) A. Kalähne, Ann. d. Phys. **45**, 321, 657, 1914; **46**, 1, 1915; Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 934, 1914.

[3]) H. Martin, Ann. d. Phys. **77**, 627, 1925.

[4]) F. E. Hoare, Phil. Mag. **8**, 906, 1929; **9**, 502, 1930; **12**, 403, 1931; G. F. Ewen, Phys. Rev. **33**, 492, 1911; N. C. Krishnaiyar, Phil. Mag. **46**, 1049, 1923.

— wie später gezeigt wird — eine Aussage über den Zusammenhang der einzelnen Konstanten mit Tonerniedrigung und Dämpfung zu machen.

Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß durch stufenweise Änderung der Kapazität die Frequenz des Schwingungskreises kontinuierlich geändert wurde. Die Stromstärke im Kreis wurde während der Messungen mit Thermokreuz und Galvanometer dauernd überwacht und konstant gehalten. Etwaige durch die Kapazitätsänderungen hervorgerufene Stromschwankungen im Schwingungskreis wurden durch Ändern der Heizstromstärke kompensiert. Da Heizstromänderungen bekanntlich Frequenzänderungen bedingen[1]), wurde die Frequenz bei jeder Einstellung stroboskopisch durch gleichzeitige Beobachtung von Glimmlampe und Pendel bestimmt. In unserem Falle waren die Schwankungen so gering, daß eine merkliche Änderung der Schwingungszahl nicht eintrat.

Die Flüssigkeit befand sich in einem zylindrischen Glasgefäß von 10 cm Durchmesser und 4 cm Tiefe, zur Kontrolle möglicher Rand- und Bodeneinflüsse zeitweise auch in anderen Trögen; doch zeigte sich die Schwingung unbeeinflußt, wenn Boden und Rand mehr als 2 cm Abstand hatten.

Das Pendel tauchte immer gleich tief (1 cm) in die Flüssigkeit ein. Zur Kontrolle des Abstandes anregender Magnet—Pendeldraht diente ein Mikroskop, mit dem zugleich die Schwingungsweite des Pendels gemessen wurde. Die wahre Amplitude konnte durch Umrechnung des am Okularmikrometer abgelesenen Wertes in der von Martin[2]) angegebenen Weise berechnet werden. Die jeweilige Temperatur der Flüssigkeit wurde während des Versuchs dauernd beobachtet.

Messungen.

Tabelle 1 zeigt die den späteren Rechnungen zugrunde liegenden Konstanten der benutzten Flüssigkeiten.

Gelegentlich wurden auch Messungen an Alkohol-Wassergemischen und Paraffinöl ausgeführt.

Die Messungen ergaben Resonanzkurven verschiedener Form, wie sie auch von Martin[2]) bei seinen Untersuchungen an elektromagnetisch erregten Saiten und früher schon von Hartmann-Kempf[3]) an schwingenden

---

[1]) Ein Versuch, bei konstanter Kapazität und Selbstinduktion nur durch Änderung der Röhrenheizung die erforderlichen Frequenzänderungen hervorzurufen, scheiterte daran, daß die Heizstromänderungen nicht ausreichten, um das benötigte Frequenzintervall zu durchlaufen.

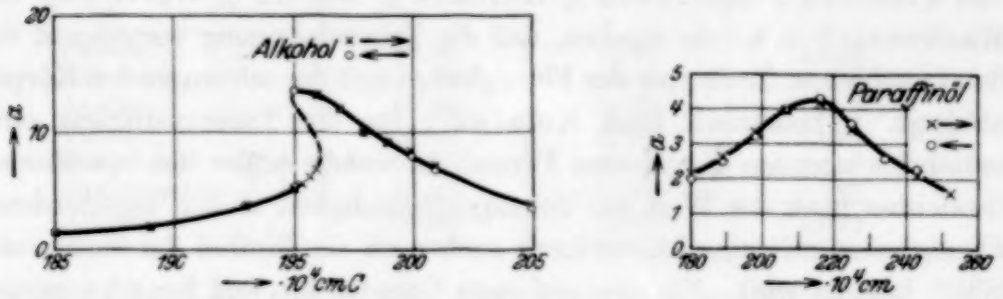
[2]) H. Martin, Ann. d. Phys. **77**, 627, 1925.

[3]) R. Hartmann-Kempf, Ann. d. Phys. **13**, 124, 271, 1903.

Tabelle 1.

Stoff	Spezifisches Gewicht s', mit Mohrscher Waage bestimmt	Innere Reibung aus Landolt-Börnstein	Beobachtete Temperatur °C
Pentan . . .	0,623	0,002 44	18,5
Äther . . .	0,715	0,002 38	19,0
Alkohol . .	0,793	0,011 1	23,0
Aceton . . .	0,798	0,003 25	22,2
Toluol . . .	0,860	0,005 45	24,6
Benzol . . .	0,877	0,006 22	23,8
Wasser . . .	0,997	0,009 6	22,2
Chloroform .	1,480	0,005 63	21,2

Stimmgabeln beobachtet worden sind. Solche Kurven, wie wir sie vielfach erhielten, zeigt Fig. 2, die bei gleicher Magnetstellung für Alkohol und Paraffinöl aufgenommen wurden. Recht interessant ist das Auftreten einer labilen Stelle in der unsymmetrischen Resonanzkurve von Alkohol.



a Fig. 2. b

Es tritt bei steigender Frequenz bei der Überschreitung eines ganz bestimmten Grenzwertes ein Sprung der Amplitude ein, indem das Pendel sich zu einer wesentlich höheren Amplitude plötzlich aufschaukelt; beim Zurückgehen, d. h. von großen Schwingungszahlen nach kleinen kommend, bricht die Schwingung etwas unterhalb des ersten Grenzwertes zusammen und springt auf den kleineren Amplitudenwert des unteren Kurvenastes zurück. Solche Kurven mit labiler Stelle treten nur bei großen Amplituden auf, d. h. bei gleichbleibender erregender Kraft also nur bei Flüssigkeiten mit Eigenschaften (z. B. innere Reibung), die diesen Fall zulassen (vgl. die Kurve von Alkohol mit der von Paraffinöl).

Dieses Phänomen wurde von Appleton[1]) auch an Vibrationsgalvanometern beobachtet und von ihm zum erstenmal theoretisch behandelt. In unserem Falle können zur Erklärung angeführt werden die räumliche Beschaffenheit des Magnetfeldes sowie die nicht immer harmonische Form des

[1]) V. Appleton, Phil. Mag. **47**, 609, 1924.

Schwingungskreisstromes, Faktoren, die eine Anharmonizität und somit ein Zusatzglied in der gewöhnlichen Differentialgleichung bedingen können, oder aber irgendwie gekoppelte Schwingungen. Ähnliche Beobachtungen liegen vor bei den Messungen von Tyler[1]), der fand, daß es sich bei dem Vorgang um eine Schwingung mit veränderlicher Dämpfung handelt. Die Symmetrie der Kurven ließ sich durch die Stellung des Magneten etwas beeinflussen, so daß die Kurven auch bei Alkohol und noch leichter beweglichen Flüssigkeiten weitgehend spiegelbildlich wurden; vgl. Fußnote bei Martin[2]).

Ergebnisse.

a) Tonerniedrigung. Wie aus der eingangs erwähnten Stokesschen Differentialgleichung hervorgeht, lassen sich auf Grund der Messungen Aussagen über die Tonerniedrigung und die Dämpfung des Vorgangs machen[3]). Experimentelle Beobachtungen der Tonerniedrigung liegen vor von Friesach[4]), Auerbach[5]), Kalähne[6]), Martin[7]), Northway und Mackenzie[8]) u. a.; sie ergaben, daß die Tonerniedrigung vorwiegend von den spezifischen Gewichten der Flüssigkeiten und des schwingenden Körpers abhängt. Theoretisch fand Kolaček[9]) für die Tonerniedrigung einer radialschwingenden Kugel eine Formel, in welche außer den spezifischen Gewichten noch der Wert der Schallgeschwindigkeit in den verschiedenen Flüssigkeiten mit eingeht, wodurch auch noch ein Einfluß der Kompressibilität bedingt wird. Für eine auf einer Geraden hin und her schwingende Kugel macht er, um den Einfluß der Kompressibilität zu eliminieren, die vereinfachende Annahme unendlich langer Wellen und erhält dadurch die Formel

$$\frac{N_0}{N} = \sqrt{1 + \frac{s'}{2\,s}},$$

in der N_0 die Schwingungszahl in Luft, N die Schwingungszahl in der Flüssigkeit, s' das spezifische Gewicht der Flüssigkeit und s das spezifische Gewicht des Kugelmaterials bedeuten.

[1]) E. Tyler, Phil. Mag. **88**, 1099, 1932.
[2]) H. Martin, Ann. d. Phys. **77**, 627, 1925.
[3]) G. F. Ewen, Phys. Rev. **33**, 492, 1911; N. C. Krishnaiyar, Phil. Mag. **46**, 1049, 1923.
[4]) K. Friesach, Wiener Ber. **56**, 316, 1867.
[5]) F. Auerbach, Wied. Ann. **3**, 157, 1878; **17**, 964, 1882; Winkelmanns, Handb. d. Phys. II, 117ff., 1909.
[6]) A. Kalähne, Ann. d. Phys. **45**, 321, 657, 1914; **46**, 1, 1915; Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 934, 1914.
[7]) H. Martin, Ann. d. Phys. **77**, 627, 1925.
[8]) M. J. Northway u. A. H. Mackenzie, Phys. Rev. **13**, 149, 1901.
[9]) F. Kolaček, Wied. Ann. **7**, 23, 1879.

Unsere mehrfach wiederholten und reproduzierbaren Messungen ergaben für die Tonerniedrigung die in Tabelle 2 angeführten Werte.

Tabelle 2.

a) Stahlkugel $s = 7{,}8$, $N_0 = 66{,}0$ Hertz, $R = 0{,}315$ cm.
b) Glaskugel $s = 2{,}59$, $N_0 = 62{,}75$ Hertz, $R = 0{,}50$ cm.

Stoff	N	$N_0/N_{beob.}$	$N_0/N_{ber.}$ nach Kolaček
a)			
Pentan	64,65	1,022	1,021
Äther	64,45	1,024	1,022
Aceton	64,25	1,030	1,026
Chloroform	62,70	1,051	1,046
Alkohol	64,20	1,028	1,026
Toluol	64,00	1,031	1,028
Benzol	64,00	1,031	1,028
Wasser	63,75	1,035	1,031
b)			
Pentan	59,30	1,057	1,058
Äther	59,00	1,063	1,063
Aceton	58,40	1,073	1,073
Toluol	58,10	1,080	1,078
Benzol	57,80	1,084	1,082
Chloroform	55,50	1,130	1,135
Alkohol	58,30	1,076	1,072
Wasser	57,40	1,090	1,092

Das Verhältnis $(N_0/N)^2_{beob.}$ und $(N_0/N)^2_{ber.}$ ist in Fig. 3 in Abhängigkeit vom spezifischen Gewicht der Flüssigkeiten für beide Kugeln dargestellt. Es zeigt sich, daß die Kolaček-sche Formel bei den von uns benutzten Schwingungszahlen, entsprechend der Annahme genügend langer Wellen, innerhalb der Fehlergrenze erfüllt ist. Die Fehlergrenze der Frequenzbestimmung ist im ungünstigsten Falle mit $^1/_4$% anzusetzen. Die Neigungen der Kurven entsprechen dem Verhältnis der spezifischen Gewichte von Eisen und Glas, wie ohne weiteres aus der Formel für die Tonerniedrigung gefolgert werden kann. Bei der Kurve der Eisenkugel zeigen sich systematische Abweichungen, die wohl darauf zurückzuführen sind, daß die Dimensionen

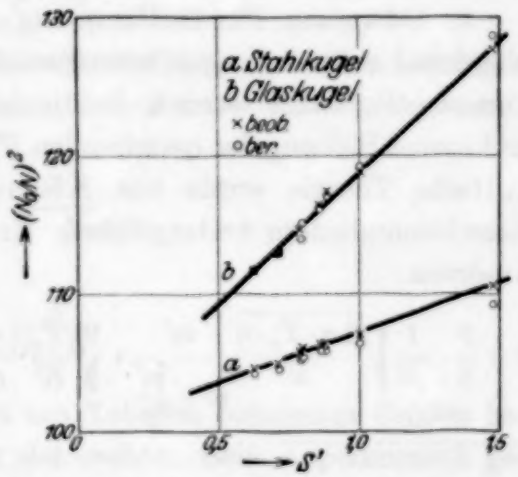


Fig. 3.

des Aufhängedrahtes, soweit er in die Flüssigkeit eintaucht, bei der kleineren Eisenkugel von größerem Einfluß sind als bei der Glaskugel. Außerdem bestätigen die Messungen erstmalig das, für eine im Wasser schwingende Eisenkugel, von Kolaček[1]) theoretisch berechnete Tonerniedrigungsverhältnis von 1,031. Dieses ist unabhängig vom Kugelradius, wie Messungen, die wir an anders dimensionierten Eisenkugeln ausführten, zeigten.

Auerbach[2]) fand bei seinen Messungen mit Flüssigkeiten in schwingenden Gefäßen ($N = 300$ bis 2500 Hertz) systematische Abweichungen gegenüber den einfachen Tonerniedrigungsgesetzen. Mit Montigny sucht er diese Abweichungen auf einen Einfluß der Kompressibilität zurückzuführen. In der Tat ergeben die aus den Auerbachschen Tabellen hervorgehenden Abweichungen, in Abhängigkeit von der Kompressibilität dargestellt, die Kurve der Fig. 4. Dies könnte auf die Verwendung der hohen Schwingungszahlen zurückzuführen sein, für die die Voraussetzung genügend langer Wellen nicht mehr zutrifft. Andererseits könnte aber auch in diesem Falle eine weitere, die Dichte enthaltende Korrektionsgröße in die Formel eingehen.

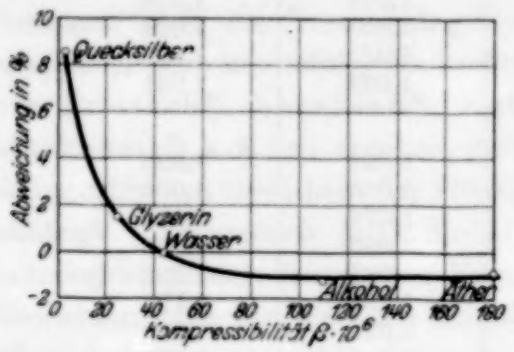


Fig. 4.

b) Dämpfung. Für die Dämpfung einer in einer Flüssigkeit oszillierenden Kugel sind außer der angeführten Formel von Stokes, von Kirchhoff u. a.[3]) Formeln abgeleitet worden, in die außer den Kugeldimensionen Dichte und innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit miteingehen. Die Kirchhoffsche Theorie wurde von Klemenčič unter Berücksichtigung von Korrektionsgliedern weitergeführt. Er findet für die Dämpfung folgenden Ausdruck:

$$\vartheta = \frac{9}{8} \cdot \frac{1}{R} \sqrt{\frac{2\pi \cdot T_0 \cdot \eta}{s'}} \frac{m'}{m + \frac{m'}{2}} + \frac{9}{4} \frac{T_0}{R^2} \cdot \frac{\eta}{s'} \cdot \frac{m'}{m + \frac{m'}{2}} - 6 \cdot \left(\frac{9}{8}\right)^2 \cdot \frac{T_0}{R^2} \cdot \frac{\eta}{s'} \cdot \frac{m'}{m + \frac{m'}{2}} \cdot$$

[1]) F. Kolaček, Wied. Ann. **7**, 23, 1879.

[2]) F. Auerbach, Wied. Ann. **3**, 157, 1878; **17**, 964, 1882; Winkelmanns Handb. d. Phys. II., 117ff., 1909.

[3]) G. Stokes, Fortschr. d. Phys. **51**, 94, 1850; G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 26. Vorl.; J. Klemenčič, Wiener Ber. **84**, 146, 1881.

Diese Gleichung läßt sich umformen in

$$\vartheta = \frac{s}{s + \frac{s'}{2}} \left(a \cdot \eta \sqrt{\frac{\eta}{s}} + d \cdot \eta \right)$$

mit

$$a = \frac{9}{8} \cdot \frac{1}{R} \sqrt{\frac{2\pi}{N_0}}; \quad d = \frac{9}{4} \cdot \frac{1}{R^2 N_0} \left(1 - \frac{54}{16}\right),$$

wobei η innere Reibung der Flüssigkeit, s' deren spezifisches Gewicht, s spezifisches Gewicht des Kugelmaterials, R Kugelradius, N_0 Schwingungszahl in Luft bedeuten.

Nun gilt bekanntlich für eine Bewegung entsprechend der Differentialgleichung

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + k \frac{dx}{dt} + a^2 x = K$$

im Falle der Resonanz für die Maximalamplitude B_r (vgl. auch Cl. Schaefer[1]) die Beziehung

$$B_r = \frac{\mathfrak{K}}{k \sqrt{N_0^2 - \frac{k^2}{4m^2}}}.$$

Im Vergleich zu N_0^2 ist $k^2/4\,m^2$ eine kleine Größe, so daß die vereinfachte Beziehung gilt:

$$B_r = \frac{\mathfrak{K}}{k \cdot N_r}.$$

Da die erregende Kraft bei allen Flüssigkeiten während einer Versuchsreihe dieselbe war, ergibt sich — wenn man $k \sim \vartheta$ setzt — für die Resonanzamplitude

$$B_r \sim \frac{1}{\vartheta \cdot N_r}$$

oder

$$\vartheta \sim \frac{1}{B_r \cdot N_r}.$$

Die linke Seite der Gleichung ist mit aus Tabellen bekannten Größen berechenbar, während zur Berechnung der rechten Seite experimentell gemessene Größen dienen. Die sich ergebenden Werte sind in Tabelle 8 und Fig. 5 dargestellt.

[1]) Cl. Schaefer, Lehrb. d. theor. Phys. 1, 138ff.

Tabelle 3.

a) Stahlkugel

Stoff	B_T [1]	N_T	$1/B_T \cdot N \cdot 10^{-5}$	$1/B_T \cdot 10^{-3}$	ϑ berechnet nach Klemenciceformel $\cdot 10^{-4}$
Pentan	15,1	64,65	102	66,2	5,32
Äther	13,7	64,45	113	73,0	5,57
Aceton	12,9	64,25	120	77,5	6,48
Toluol	10,9	64,00	143	91,5	9,50
Benzol	10,6	64,00	147	94,2	10,00
Chloroform	9,3	62,70	171	107,5	11,80
Alkohol.	9,1	64,20	171	110,0	12,40
Wasser	8,8	63,75	178	113,5	13,20

b) Glaskugel

Stoff	B_T [1]	N_T	$1/B_T \cdot N_T \cdot 10^{-5}$	$1/B_T \cdot 10^{-3}$	ϑ berechnet nach Klemenciceformel $\cdot 10^{-2}$
Pentan	18,7	59,30	90	53,4	3,00
Äther	17,9	59,00	95	55,8	3,12
Aceton	16,6	58,40	103	60,2	3,79
Toluol	14,1	58,10	122	70,8	5,04
Benzol	13,2	57,80	131	75,7	5,43
Chloroform	12,2	55,50	147	81,9	6,17
Alkohol.	11,5	58,30	149	86,9	6,91
Wasser	11,1	57,40	157	90,0	7,02

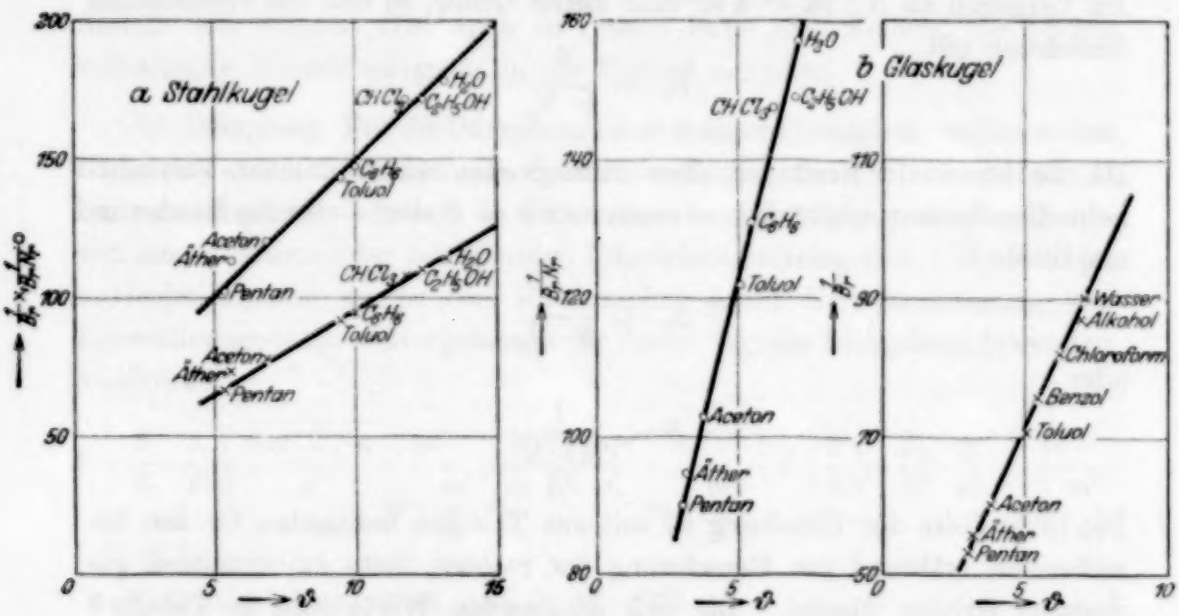


Fig. 5.

[1]) B_T in Okularmikrometereinheiten. 10 OMT. entsprechen in beiden Fällen einer ungefähren Kugelamplitude von 0,13 cm.

Die Darstellung bestätigt, daß die Dämpfung der Schwingungen durch Dichte und innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit bestimmt wird. Martin[1]) fand ebenfalls bei seinen Messungen an fünf Flüssigkeiten eine Proportionalität zwischen Dämpfung und $\sqrt{\eta \cdot s'}$. Der Zusammenhang zwischen experimentell gemessenen Größen und theoretisch berechneten tritt noch deutlicher hervor, wenn man, statt einfach $k \sim \vartheta$ zu setzen, die genauere Beziehung ansetzt:

$$\vartheta = \frac{k}{4\,m \cdot N_r}.$$

Man erhält dann für die Resonanzamplitude

$$B_r = \frac{\mathfrak{K}}{4\,\vartheta\, m\, N_r^2}.$$

Nun hat aber $m \cdot N_r^2$ für jede Flüssigkeit denselben Wert, auf Grund des angeführten und weitgehend bestätigten Tonerniedrigungsgesetzes und der Tatsache, daß im Falle der Kugel $m = M + M'/2$ wird. (M = Masse der Kugel, M' = Masse der verdrängten Flüssigkeit.)

Zwischen Dämpfung und Resonanzamplitude besteht demnach die einfache Beziehung

$$\vartheta = C \cdot \frac{1}{B_r}.$$

In Spalte 5 der Tabelle 3 und den $\times$-Kurven der Fig. 5 sind die Werte dargestellt.

Die Ergebnisse der Messungen an Wasser-Alkoholgemischen waren in voller Übereinstimmung mit der Tatsache, daß mit zunehmendem Alkoholgehalt η zuerst wächst, bei einem bestimmten Prozentgehalt ($\sim 45\%$) ein Maximum erreicht, und dann wieder abnimmt. Auch hier gilt die Beziehung zwischen Amplitude und Klemenčičformel.

Statt der hier benutzten Formel kann man auch den Faktor B der Formel von Stokes

$$B = 6\pi^2 R^2 \sqrt{\frac{\eta \cdot s' \cdot N}{\pi}} + 6\pi R \eta$$

zur Berechnung benutzen und zur Darstellung der Beziehung zwischen Amplitude und Dämpfung verwenden, was, wie unsere Rechnungen zeigten, ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zwischen berechneten und experimentell gefundenen Werten ergibt.

---

[1]) H. Martin, Ann. d. Phys. **77**, 627, 1925.

Es wäre interessant, an noch schneller schwingenden Pendeln die Beobachtungen weiterzuführen. Allerdings gelten dann die von Stokes u. a. gemachten Voraussetzungen für den Schwingungsvorgang nicht mehr; vielmehr wird dann die in dem Ansatz von Kolaček auch noch enthaltene Schallgeschwindigkeit mit von Bedeutung sein.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Wachsmuth und Herrn Prof. Meissner für die Überlassung der Institutsmittel verbindlichst zu danken.

Frankfurt a. M., 31. Oktober 1932.

Das Bandenspektrum des CO^+.

Von **D. Coster, H. H. Brons** und **H. Bulthuis** in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1932.)

Es wird die Rotationsstruktur der $\Sigma \to \Sigma$- Banden ($1 \to 4$, $2 \to 4$, $2 \to 5$, $3 \to 5$, $3 \to 6$, $4 \to 7$) des CO^+ analysiert und eine Nullinienformel für diese Banden abgeleitet. Von den $\Pi \to \Sigma$-Banden ($5 \to 0$, $6 \to 0$, $7 \to 0$, $8 \to 0$) wird die Rotationsstruktur analysiert. Jede Bande besteht aus 12 Zweigen, von denen zweimal zwei wegen der nicht aufzulösenden Spinverdopplung des Σ-Endzustandes miteinander zusammenfallen. Die abnormale Intensitätsabnahme für größere J-Werte beim R_2-Zweig in der $\Pi_{1/2} \to \Sigma$-Teilbande und beim P_1-Zweig in der $\Pi_{3/2} \to \Sigma$-Teilbande weist auf einen beginnenden Übergang von Hunds Fall *a* zu Fall *b* hin. Der $\Pi_{1/2}$ ($v = 8$)-Zustand wird von dem Grundzustand Σ ($v = 14$) gestört. Diese Störung benimmt sich ganz in Übereinstimmung mit der Theorie.

Von diesem Spektrum sind drei Systeme bekannt[1]). Die entsprechenden Elektronenzustände liegen etwa wie in der Fig. 1. Die Übergänge $B \to X$ bilden die sogenannte erste negative Kohlenstoffgruppe; $A \to X$ die Kometenschweifbanden und $B \to A$ die Baldet-Johnsonschen Kombinationsbanden.

Alle diese Banden sind mit dem schon früher erwähnten Hohlkathoderohr[2]) sehr leicht zu erhalten. Das Kohlenstoffmonoxyd wurde durch Erhitzung aus Natriumformiat unter Zutropfen von starker Schwefelsäure hergestellt. Das Gas strömte während der Exposition durch eine enge Kapillare in das Entladungsrohr hinein und wurde mittels der Pumpe daraus wieder entfernt. Die Durchströmungsmethode hat im gegebenen Falle große Vorteile, da durch die kräftige Entladung das Gas schnell zersetzt wird, wie aus der starken Bildung von Kohlenstoff, vor allem in der Hohlkathode, zu schließen war.

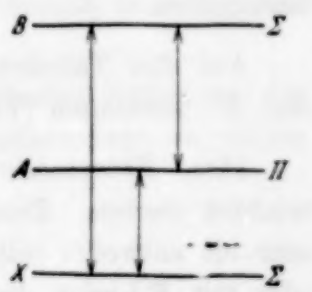


Fig. 1. Elektronenzustände des CO^+-Moleküls.

Die Banden wurden in der zweiten Ordnung des großen Gitters mit einer Expositionszeit von maximal 40 Stunden aufgenommen. Die relative

[1]) W. Jevons, Phil. Mag. **47**, 586, 1924; F. Baldet, C. R. **178**, 1525, 1924; **180**, 271, 820, 1201, 1925; R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 343, 1925; Ch. M. Blackburn, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 28, 1925; Phys. Rev. **25**, 888, 1925; R. T. Birge, Nature **116**, 207, 1925; G. Herzberg, ZS. f. Phys. **52**, 815, 1929.

[2]) D. Coster u. H. H. Brons, ZS. f. Phys. **73**, 747, 1932.

Meßgenauigkeit beträgt für die scharfen, nicht entstellten Linien etwa 0,002 bis 0,003 Å. In dem Gebiet unterhalb 3300 Å wird die Meßgenauigkeit sehr ungünstig dadurch beeinflußt, daß geeignete Eisennormale fehlen. Die übrigens gar nicht schwachen Banden der ersten negativen Gruppe liegen schon in einem Gebiet, wo das Gitter merkbar lichtschwächer reflektiert; für die höheren Rotationen dieser Banden haben wir uns daher teilweise mit Aufnahmen erster Ordnung helfen müssen. Merkwürdigerweise war von den normalen CO-Banden auf unseren Platten gar nichts zu spüren, irgendwelchen Schwierigkeiten wie bei den N_2^+-Banden[1]) begegneten wir also gar nicht.

Das CO^+-Molekül hat, wie N_2^+ und wie CN, 13 Elektronen. Wir können daher Dublettbanden erwarten. Nach der üblichen Auffassung ist der Zustand B (Fig. 1) ein Σ-, A ein Π- und der Grundzustand X wiederum ein Σ-Zustand. Mit Ausnahme der Spinverdopplung der Σ-Zustände, die in unseren Aufnahmen niemals aufzulösen war, hat unsere nähere Analyse diese Auffassung bestätigt. Von den $\Sigma \rightarrow \Sigma$-Banden haben wir vorläufig nur einige analysiert. Im Interesse einer richtigen v-Numerierung dieser Banden hoffen wir, sie bald im äußersten Ultraviolett mit einem Quarzspektrographen weiter untersuchen zu können. Da die Rotationsstruktur dieser Banden bis jetzt[2]) nicht richtig analysiert ist, schien es uns doch von Nutzen zu sein, in den Tabellen 1, 2 und 3 unsere vorläufigen Resultate zu geben. Die übliche v-Numerierung haben wir in diesen Tabellen beibehalten.

Aus den Tabellen 2 und 3 lassen sich die Rotationskonstanten B' und B'' berechnen (Tabelle 4).

Diese Rotationskonstanten können leider als nicht sehr genau betrachtet werden. Dies liegt wohl hauptsächlich daran, daß die R-Linien sehr oft entweder mit anderen R-Linien (in der Umgebung der Kante) oder mit P-Linien derselben Bande zusammenfallen. Überdies sind die benutzten Eisenlinien, wie schon erwähnt, als Normale nicht sehr zuverlässig. An der richtigen Identifizierung dieser Banden ist aber kaum zu zweifeln. Die Ungenauigkeit der B''-Werte macht eine Extrapolation auf B_0'' sehr gefährlich. Doch scheint es uns vorläufig noch nicht ganz sicher, ob diese mit der Rotationskonstante des Endzustands der weiter unten gegebenen $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden zusammenfallen wird. Die geplante Unter-

[1]) D. Coster u. H. H. Brons, l. c.
[2]) Ch. M. Blackburn, l. c.

suchung der extremultravioletten $\Sigma \to \Sigma$-Banden wird die Frage der v-Numerierung der Σ-Grundzustände hoffentlich klären[1]).

Die Nullinien gibt die Tabelle 5. Als Nullinienformel, die leider ebenso wenig wie die Konstanten der Tabelle 4 auf Genauigkeit Anspruch erheben kann, fanden wir

$$\nu\,(v', v'') = 45639{,}5 + 1708{,}3\,v' - 25{,}6\,v'^2 - (2201{,}6\,v'' - 15{,}5\,v''^2).$$

Die letzte Spalte der Tabelle 5 gibt die Differenzen der nach dieser Formel berechneten und die experimentellen Zahlen.

Hauptzweck der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der $^2\Pi \to {}^2\Sigma$-Banden. Die möglichen Übergänge in diesen Banden werden in der Fig. 2 dargestellt. Wie schon oben erwähnt, war die Spinverdopplung der Σ-Zustände bei unseren Aufnahmen nicht aufzulösen. Jede Bande besteht also aus acht Zweigen: vier gehören zu $\Pi_{1/2} \to \Sigma$ und vier zu $\Pi_{3/2} \to \Sigma$. Wie bei den CN-Banden liegen die Π-Dublette verkehrt, dem $\Pi_{1/2}$-Zustand entspricht eine größere Energie als dem $\Pi_{3/2}$-Zustand. Die Zahl der fehlenden Linien in der Umgebung der Nullstelle ist hiermit in Übereinstimmung: es fehlen (vgl. die Tabelle 6) wie es sein soll:

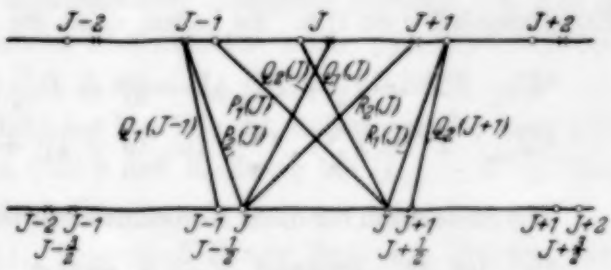


Fig. 2. Mögliche Übergänge in den $^2\Pi \to {}^2\Sigma$-Banden. Die unteren Zahlen ($J - \frac{3}{2}$, $J - \frac{1}{2}$ usw.) geben die K-Werte des Σ-Zustands an.

1. bei $\Pi_{1/2} \to \Sigma$ zwischen R_2 und P_1 2 Linien.
   „ Q_1 „ Q_2 1 „
2. bei $\Pi_{3/2} \to \Sigma$ „ R_2 „ P_1 3 „
   „ Q_1 „ Q_2 3 „

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Inzwischen ist eine Arbeit von R. F. Schmid (Phys. Rev. **42**, 182, 1932) über die $\Sigma \to \Sigma$-Banden des CO^+ erschienen. Seine Ergebnisse stimmen mit den unsrigen im wesentlichen überein. Leider läßt sich auch nicht aus dieser Arbeit eine Entscheidung über die v-Numerierung treffen, obzwar einige Banden mehr analysiert sind.

Überdies nimmt die Λ-Verdopplung des $\Pi_{3/2}$-Zustandes, wie die Theorie es wünscht, in höherem Maße mit der Quantenzahl J zu als diejenige des $\Pi_{1/2}$-Zustands (siehe weiter unten).

Die Kombinationsdifferenzen des Endzustands (Tabelle 8) erlauben uns wegen der Mittelung von je 16 Zahlen die Konstanten dieses Zustands ziemlich genau zu bestimmen. Es ist die Rotationsenergie eines Σ-Niveaus, abgesehen von der Spinverdopplung,

$$T'' = B'' (K + \tfrac{1}{2})^2 + D'' (K + \tfrac{1}{2})^4. \qquad (1$$

Wir finden nun für den Σ-Endzustand $B_0'' = 1{,}965$ und $D'' = -5{,}5 \cdot 10^{-6}$. Für das Trägheitsmoment dieses Zustandes bedeutet dies $I_0'' = 1{,}41 \cdot 10^{-39}$, der Atomabstand ist also $r_0'' = 1{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm.

Da der Energieunterschied $\Pi_{1/2} \rightarrow \Pi_{3/2}$ groß ist gegenüber der Rotationskonstante B', haben wir es hier für nicht zu hohe Rotationen mit Hunds Kopplungsfall a zu tun. Es haben dann die folgenden Formeln zu gelten:

$$\left.\begin{aligned} {}^2\Pi_{3/2}\colon\ T' &= T_0' + B_{3/2}' (J + \tfrac{1}{2})^2 + D_{3/2}' (J + \tfrac{1}{2})^4, \\ {}^2\Pi_{1/2}\colon\ T' &= T_0' + A' + B_{1/2}' (J + \tfrac{1}{2})^2 + D_{1/2}' (J + \tfrac{1}{2})^4. \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

Wir finden nun für diese Konstanten die in Tabelle 9 angegebenen Werte.

Da der $\Pi_{1/2}$-Zustand $v' = 8$ gestört ist, sind die entsprechenden Konstanten hier aus einer interpolierten Bande berechnet (siehe weiter unten).

Wegen der Entkopplung des Bahndrehimpulses tritt eine Verdopplung der Π-Zustände auf: „Λ-doubling", welche hier zwar von den experimentellen Fehlern teilweise überdeckt ist, aber doch noch deutlich zu spüren ist (siehe die Tabelle 7). Nach der Theorie[1]) soll für die Energie wegen der Λ-Verdopplung, falls keine anderen Energiezustände in der Nähe der Π-Zustände liegen, gelten:

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } \Pi_{1/2}\colon \pm p (J + \tfrac{1}{2}), \\ &\text{für } \Pi_{3/2}\colon \pm r (J - \tfrac{1}{2}) (J + \tfrac{1}{2}) (J + \tfrac{3}{2}), \end{aligned}\right| \qquad (3)$$

wo r/p von der Größenordnung B'^2/A'^2 sein soll. Die in der sechsten Kolonne der Tabelle 7 erhaltenen Zahlen geben, wie man sich mit Hilfe der Fig. 2 leicht überzeugt, die Summe der Λ-Verdopplung für die Zu-

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929; R. S. Mulliken u. A. Christy, ebenda **38**, 87, 1931.

stände $\Pi(J)$ und $\Pi(J+1)$. In der Tat ist aus unseren Zahlen zu schließen, daß die Λ-Verdopplung des $\Pi_{3/2}$-Zustands in höherem Grade mit J anwächst als diejenige des $\Pi_{1/2}$-Zustandes. Eine weitere Kontrolle der Formel (3) liefern unsere Messungen wegen des großen Einflusses der experimentellen Fehler aber leider nicht. Wenn wir nichtdestoweniger Formel (3) auf sie anwenden, so finden wir für die vier Π-Zustände im Mittel etwa $p = 3{,}4 \cdot 10^{-3}$ und $r = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$, was nur, insoweit es die Größenordnung betrifft, mit der an den Quotienten r/p gestellten Anforderung in Übereinstimmung ist.

Was die Intensität der $\Pi \to \Sigma$-Bandenlinien betrifft, möchten wir auf folgende Eigentümlichkeit hinweisen: Bei der $\Pi_{1/2} \to \Sigma$-Teilbande nimmt der R_2-Zweig für höhere J-Werte relativ zu den anderen Zweigen stark an Intensität ab, bei der $\Pi_{3/2} \to \Sigma$-Teilbande hingegen ist es der P_1-Zweig, der für höhere J-Werte abnormal schnell schwächer wird. Dies ist es nun gerade, was man bei einem Übergang von Hunds Fall a zu Fall b zu erwarten hat. Bei einem adiabatischen Übergang nämlich von Fall a zu Fall b geht bei den *verkehrten* Π-Dubletten nach van Vleck[1]) das $\Pi_{1/2}$-Niveau J über in $K = J + \frac{1}{2}$, das $\Pi_{3/2}$-Niveau J in $K = J - \frac{1}{2}$. Man überzeugt sich nun mit Hilfe der Fig. 2 leicht, daß wegen der Auswahlregel für K ($\Delta K = \pm 1{,}0$) im Fall b der R_2-Zweig bei $\Pi_{1/2} \to \Sigma$ und der P_1-Zweig bei $\Pi_{3/2} \to \Sigma$ verschwindet.

Im Anfangszustand der $\Pi_{1/2}$ ($v = 8$)-Σ-Bande liegt eine Störung vor, die darum so leicht zu behandeln ist, weil die ungestörte Bande in diesem Fall ganz zuverlässig ohne irgendwelche besondere Hypothese zu berechnen ist. Dies geschah in der folgenden Weise:

Die verschiedene Spineinstellung bei $\Pi_{1/2}$ und $\Pi_{3/2}$ hat wegen des beginnenden Übergangs von Hunds Fall a zu Hunds Fall b schon einen merkbaren Einfluß auf die Rotationsenergie (was durch die verschiedenen Werte von $B'_{\Pi_{1/2}}$ und $B'_{\Pi_{3/2}}$ zum Ausdruck kommt), aber nur einen ganz geringen Einfluß auf die Oszillationsenergie. Dies geht aus der Tatsache, daß die Konstante A' (siehe die Tabelle 9) nahezu unabhängig von der Oszillationsquantenzahl ist, klar hervor. Man kann nun die Frequenzdifferenzen der $\Pi_{1/2} \to \Sigma$- und $\Pi_{3/2} \to \Sigma$-Linien gleicher Zweige jedesmal mit derselben Laufzahl bei der $8 \to 0$-Bande aus den entsprechenden Differenzen bei der $7 \to 0$-, $6 \to 0$- und $5 \to 0$-Bande extrapolieren und sodann die ungestörten $\Pi_{1/2} \to \Sigma$-Linien der $8 \to 0$-Bande aus den gemessenen $\Pi_{3/2} \to \Sigma$-Linien berechnen. Die Unsicherheit in den berechneten Werten ist sicher weit kleiner als 0,1 Frequenzeinheit. Die Genauigkeit,

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929.

mit der die ungestörte Bande berechnet werden konnte, steht also der Meßgenauigkeit wenig nach. Die Tabelle 10 gibt nun die berechneten und die gemessenen Linien für den Q_1- und den Q_2-Zweig. Die Spalten 4 und 8 der Tabelle 10 enthalten die Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Werten. Ganz dieselben Differenzen bekommt man natürlich für den P_1- und den R_2-Zweig. In der Fig. 3 sind diese letzten Differenzen

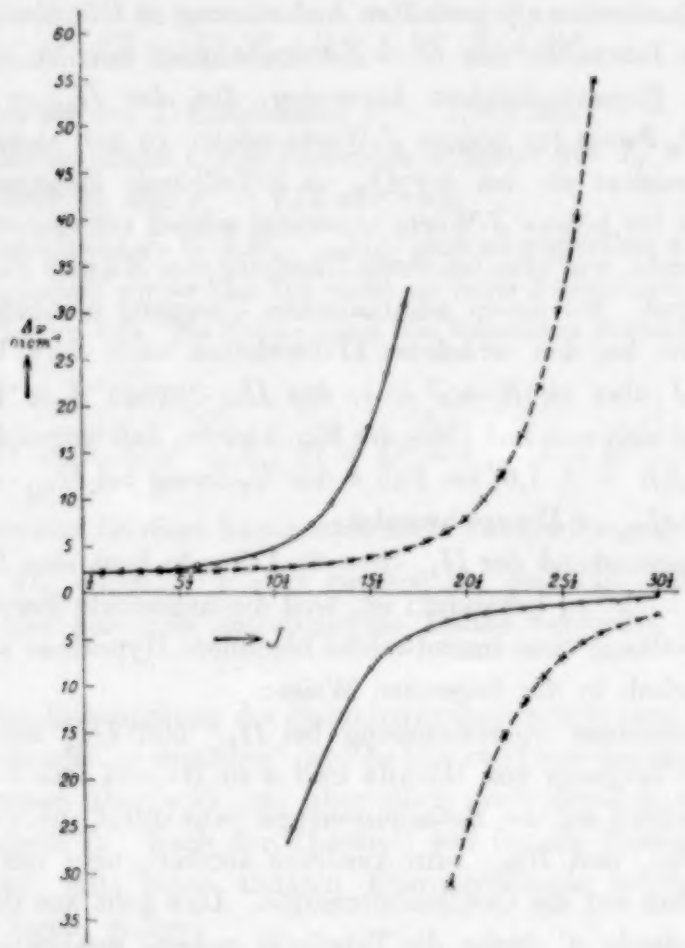


Fig. 3. Störungen in der $8 \rightarrow 0$ ($^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$)-Bande.

als Funktion der Quantenzahl J des Anfangszustandes $^2\Pi_{1/2}$ aufgetragen: die ausgezogene Kurve bezieht sich auf den Q_1-Zweig, die gestrichelte auf den Q_2-Zweig. In der Nähe der größten Störung gibt es verschiedene Stellen, wo statt der einen ungestörten Linie *zwei* gestörte beobachtet werden, eine, welche nach größeren Frequenzen und eine, welche nach kleineren Frequenzen verschoben ist. Wir kommen auf diesen Sachverhalt im folgenden zurück.

Tabelle 1. $\Sigma \rightarrow \Sigma$*-Banden des* CO^+.

P-Zweig			Bemerkungen	*R*-Zweig			Bemerkungen
K	λ	ν		*K*	λ	ν	
			$1 \rightarrow 4$.				
1	2579,53	38755,2		0	2579,06	38762,3	
2	79,79	751,2		1	78,83	765,6	
3	80,08	746,9		2	78,63	768,7	
4	80,39	742,3		3	78,46	771,3	
5	80,71	737,4	*d*[1])	4	78,29	773,8	
6	81,06	732,2		5	78,14	776,0	
7	81,42	726,8		6	78,01	778,0	•
8	81,79	721,2		7			
9	82,20	715,1		8			
10	82,60	709,1	•[2])	9			
11	83,04	702,4		10			
12	83,50	696,5		11			
13	83,96	689,6		12			
14	84,46	681,2	•	13			
15	84,97	673,6		14			
16	85,50	665,7		15			
17	86,02	657,8	•	16			
18	86,60	649,2		17			
19	87,19	640,4		18			
20	87,79	631,4		19	78,11	776,5	
21	88,40	622,3		20	78,24	774,6	
22	89,04	612,7		21	78,37	772,5	
23	89,70	602,9		22	78,56	769,8	
24	90,38	592,8		23	78,74	767,0	
25	91,08	582,5		24	78,95	763,9	
26	91,78	572,0		25	79,18	760,3	
27	92,54	560,7		26	79,43	756,7	
28	93,28	549,7		27	79,69	752,7	*d*
29	94,08	537,8	•	28	79,99	748,3	
30	94,86	526,2		29	80,28	743,8	
31	95,68	514,1	•	30	80,64	738,4	
32	96,51	501,7	•	31	80,98	733,4	
33	97,40	488,6	•				
34	98,20	476,7	•				
35	99,17	462,3	•				
36	2600,07	449,0	•				
37	00,99	435,4					
38	01,96	421,1	*d*				
39	02,92	406,9	*d*				
40	04,05	390,3	*d*				
41	04,95	377,0	*d*				
			$2 \rightarrow 4$.				
1	2475,63	40381,6		0	2475,19	40388,7	
2	75,83	378,2	*d*	1	75,00	391,8	•
3	76,15	373,1		2	74,82	394,8	•
4	76,45	368,2		3	74,67	397,2	*d*

[1]) diffus.

[2]) Fällt mit einer anderen Linie zusammen.

P-Zweig			Bemerkungen	*R*-Zweig			Bemerkungen
K	λ	ν		*K*	λ	ν	
5	2476,76	40363,1		4	2474,56	40399,1	
6	77,09	357,7		5			
7	77,45	351,8	*d*	6			
8	77,82	345,9		7			
9	78,21	339,4		8			
10				9			
11	79,06	325,6		10			
12	78,54	317,9		11			
13	80,01	310,2		12			
14	80,51	302,1		13	74,30	403,3	*d*
15	81,03	293,7		14	74,37	402,1	*d*
16	81,57	284,9		15	74,47	400,4	*d*
17	82,13	275,8		16	74,60	398,4	
18	82,71	266,3		17	74,75	395,8	
19	83,32	256,6	*	18	74,91	393,3	
20	83,95	246,3		19	75,08	390,5	
21	84,59	236,0		20	75,29	387,1	
22	85,26	225,0		21	75,50	383,6	
23	85,97	213,6		22	75,76	379,4	*d*
24	86,67	202,3	*	23	76,01	375,4	*d*
25	87,38	190,7		24	76,32	370,4	*d*
26	88,15	178,4	*	25	76,62	365,4	*
27	88,94	165,6	*	26	76,93	360,4	*d*
28	89,73	152,9	*	27	77,32	354,0	
29	90,54	139,8	*	28	77,69	348,0	
30	91,39	126,2	* *d*	29	78,09	341,4	
31	92,26	112,2	*				
32	93,13	098,2					
			$2 \rightarrow 5$.				
1	2608,86	38319,5		0	2608,37	38326,6	*d* *
2	09,15	315,2		1	08,16	329,7	*d* *
3	09,45	310,7		2	07,97	332,6	*d* *
4	09,77	306,1		3	07,80	335,1	*d* *
5	10,11	301,1	*	4	07,64	337,4	*d* *
6	10,47	295,9		5	07,53	339,1	*d* *
7	10,85	290,3	*d*	6	07,41	340,8	*
8	11,23	284,7		7	07,32	342,1	*
9	11,66	278,4		8	07,24	343,3	*
10	12,09	272,0	*	9			
11	12,54	265,5		10			
12	13,02	258,5		11			
13	13,52	251,1	*	12			
14	14,05	243,4		13			
15	14,58	235,7		14	07,24	343,3	*
16	15,13	227,6		15	07,32	342,1	*
17	15,71	219,1		16	07,41	340,8	*
18	16,31	210,4		17	07,53	339,1	*d* *
19	16,94	201,2		18	07,64	337,4	*d* *
20	17,59	191,7	*	19	07,80	335,1	*d* *
21	18,24	182,3		20	07,97	332,6	*d* *
22	18,92	172,3		21	08,16	329,7	*d* *
23	19,63	162,0		22	08,37	326,6	*d* *

P-Zweig			Bemerkungen	*R*-Zweig			Bemerkungen
K	λ	ν		*K*	λ	ν	
24	2620,35	38151,4	*	23	2608,60	38323,3	*
25	21,10	140,6		24	08,86	319,5	*
26	21,88	129,2	*	25	09,15	315,2	*
27	22,66	118,4		26	09,45	310,7	*
28	23,48	106,0	*	27	09,77	306,1	*
29	24,31	094,0		28	10,11	301,1	*
30	25,18	081,3	*d*	29	10,47	295,9	*
31	26,06	068,5	*	30	10,85	290,3	*
32	26,94	055,8		31	11,32	283,3	
33	27,88	042,2	*	32	11,74	277,2	
34	28,81	028,6	*	33	12,18	270,7	
35	29,77	014,8	*	34	12,66	263,7	
36	30,78	000,2	*	35	13,12	256,9	
37	31,96	37984,1	*	36	13,65	249,3	
38	32,79	971,1		37	14,22	240,9	*
39	33,86	955,7		38	14,80	232,4	
40	34,97	939,8	*	39	15,38	223,9	*
41	36,04	924,4	*	40	16,01	214,8	
42	37,18	908,0	*	41	16,62	205,9	
43	38,36	895,1		42	17,32	195,6	*
				43	17,99	185,8	*
			$3 \rightarrow 5$.				
1	2595,87	39894,3	*	0	2505,40	39901,7	*
2	06,14	890,0	*d* *	1	05,22	904,7	*
3	06,40	885,8	*d* *	2	05,04	907,5	*d* *
4	06,68	881,4	*d* *	3	04,90	909,8	*d* *
5	07,00	876,2		4	04,77	911,7	*d* *
6	07,36	870,6		5	04,67	913,3	*d* *
7	07,72	864,8		6	04,60	914,6	*
8	08,12	858,5		7	04,53	915,7	*
9	08,52	852,1		8			
10	08,96	845,1		9			
11	09,42	837,8		10			
12	09,91	830,1		11	04,53	915,7	*
13	10,42	822,0		12	04,60	914,6	*
14	10,94	813,7	*	13	04,67	913,3	*d* *
15	11,50	804,9		14	04,77	911,7	*d* *
16	12,07	39795,9		15	04,90	909,8	*d* *
17	12,66	786,5		16	05,04	907,5	*d* *
18	13,28	776,7		17	05,22	904,7	*
19	13,93	766,4		18	05,40	901,7	*
20	14,58	756,0		19	05,62	39898,2	*
21	15,27	745,1		20	05,87	894,3	*
22	15,98	734,0		21	06,14	890,0	*d* *
23	16,73	722,2		22	06,40	885,8	*d* *
24	17,48	710,3		23	06,68	881,4	*d* *
25	18,26	39698,0		24	07,06	875,3	
26	19,06	685,4		25	07,43	869,5	
27	19,88	672,4	*	26	07,80	863,6	
28	20,74	658,9		27	08,21	857,1	
29	21,64	644,8		28	08,64	850,2	
30	22,53	630,8	*	29	09,10	842,3	

P-Zweig				*R*-Zweig			
K	λ	ν	Bemerkungen	*K*	λ	ν	Bemerkungen
31	2523,48	39615,8	*	30	2509,57	39835,4	
32	24,42	601,1	*	31	10,09	827,2	
33	25,35	586,5	*	32	10,59	819,3	*
34	26,38	570,4	*	33	11,15	810,3	
35	27,42	554,1	*	34	11,71	801,4	*
36	28,49	537,4	*	35	12,36	791,3	*
37	29,54	520,9	*	36	12,94	782,0	*d* *
38	30,65	503,7	*				
39	31,75	486,5	*				
			3 → 6.				
1	2640,31	37863,1	*	0	2639,80	37870,3	*
2	40,59	859,1	*	1	39,60	873,3	*
3	40,91	854,5	*	2	39,40	876,1	*
4	41,24	849,8	*	3	39,24	878,4	*
5	41,59	844,8	*	4	39,10	880,4	*
6	41,97	839,3	*	5	38,98	882,1	*
7	42,35	833,8	*	6	38,89	883,4	*
8	42,77	827,8	*	7	38,82	884,5	*
9	43,21	821,5	*	8			
10	43,67	814,9	*	9			
11	44,14	808,2	*	10			
12	44,65	801,0	*	11			
13	45,17	793,4	*	12			
14	45,72	785,6	*	13	38,82	884,5	*
15	46,29	777,7		14	38,89	883,4	*
16	46,88	769,1		15	38,98	882,1	*
17	47,50	760,3	*	16	39,10	880,4	*
18	48,14	751,2		17	39,24	878,4	*
19	48,80	741,7		18	39,40	876,1	*
20	49,48	732,0		19	39,60	873,3	*
21	50,19	721,9		20	39,80	870,3	*
22	50,92	711,6		21	40,04	866,9	*
23	51,68	700,7	*	22	40,31	863,1	*
24	52,46	689,6	*d*	23	40,59	859,1	*
25	53,25	678,4		24	40,91	854,5	*
26	54,09	666,4	*d*	25	41,23	849,8	*
27	54,94	654,4	*d*	26	41,58	844,8	*
28	55,81	642,1	*	27	41,97	839,3	*
29	56,70	629,5		28	42,35	833,8	*
30	57,61	616,6		29	42,77	827,8	*
				30	43,21	821,5	*
				31	43,74	813,9	
				32	44,22	807,0	
				33	44,75	799,5	
				34	45,28	791,9	
				35	45,84	783,9	
				36	46,45	775,2	
				37	47,02	767,0	
				38	47,71	757,2	*
				39	48,35	748,3	*

P-Zweig			Bemerkungen	*R*-Zweig			Bemerkungen
K	λ	ν		*K*	λ	ν	
			$4 \rightarrow 7$.				
1	2673,85	37388,2		0	2673,32	37395,5	
2	74,12	384,4		1	73,12	398,3	
3	74,43	380,0		2	72,95	400,8	
4	74,78	375,2		3	72,78	403,1	
5	75,13	370,2		4	72,64	405,0	
6	75,52	364,9		5	72,50	407,0	
7	75,92	359,2		6			
8	76,36	353,1		7			
9	76,81	346,8		8			
10	77,29	340,1		9			
11	77,80	333,0		10			
12	78,32	325,7		11			
13	78,88	318,0		12			
14	79,46	309,8		13			
15	80,08	301,2		14	72,57	406,0	
16	80,70	292,6		15	72,70	404,2	
17	81,35	283,6		16	72,86	402.0	
18	82,04	274,0		17	73,03	399,7	
19	82,73	264,4	*d*	18	73,23	396,9	•
20	83,46	254,3	*d*	19	73,46	393,6	
21	84,22	243,7		20	73,70	390,2	
22	84,99	233,0		21	73,99	386,2	
23	85,79	221,9	•	22	74,30	381,8	
24	86,64	210,1		23	74,63	377,2	
25	87,49	198,4	•	24	74,98	372,4	
26	88,38	186,1		25	75,38	366,8	
27	89,27	173,8		26	75,77	361,3	
28	90,21	160,8		27	76,21	355,2	*d*
29	91,16	147,6	*d*	28	76,66	348,9	
30	92,20	133,3	•	29	77,17	341,8	
31	93,20	119,6	*d*	30	77,67	334,8	
				31	78,20	327,5	
				32	79,34	311,5	

Tabelle 2. Kombinationsdifferenzen des Anfangszustands.

$$R_{(K)} - P_{(K)}$$

$v' = 1$		$v' = 2$			$v' = 3$			$v' = 4$	
K	2577	*K*	2607	2474	*K*	2638	2504	*K*	2672
1	10,4	1	10,3	10,2	1	10,2	10,3	1	10,1
2	17,5	2	17,3	16,6	2	17,0	17,5	2	16,4
3	24,4	3	24,4	24,0	3	23,9	24,0	3	23,1
4	31,5	4	31,3	30,8	4	30,5	30,3	4	29,8
5	38,6	5	37,9		5	37,3	37,1	5	36,8
6	45,8	6	44,9		6	44,0	44,0	6	
7		7	51,7		7	50,7		7	
8		8			8			8	
9		9			9			9	
10		10			10			10	
11		11			11			11	

$v' = 1$		$v' = 2$			$v' = 3$			$v' = 4$	
K	2577	K	2607	2474	K	2638	2504	K	2672
12		12			12		84,5	12	
13		13		93,1	13	91,1	91,4	13	
14		14	99,9	100,1	14	97,8	98,0	14	96,2
15		15	106,4	106,7	15	104,5	104,8	15	103,0
16		16	113,2	113,4	16	111,3	111,6	16	109,4
17		17	120,0	120,0	17	118,2	118,1	17	116,1
18		18	127,0	127,0	18	124,9	125,0	18	122,8
19	136,0	19	133,9	134,0	19	131,6	131,7	19	129,3
20	143,1	20	140,9	140,9	20	138,3	138,3	20	135,9
21	150,2	21	147,5	147,7	21	145,0	144,9	21	142,6
22	157,0	22	154,3	154,4	22	151,6	151,8	22	148,8
23	164,1	23	161,3	161,8	23	158,4	159,2	23	155,4
24	171,1	24	168,1	168,0	24	164,9	165,0	24	162,2
25	177,9	25	174,7	174,7	25	171,4	171,5	25	168,4
26	184,7	26	181,6	182,0	26	178,4	178,2	26	175,2
27	192,0	27	187,7	188,4	27	184,9	184,6	27	181,3
28	198,7	28	195,2	195,1	28	191,7	191,3	28	188,1
29	206,0	29	201,9	201,6	29	198,3	197,6	29	194,3
30	212,2	30	209,0		30	205,0	204,6	30	200,2
31	219,3	31	214,9		31		211,3	31	207,9
		32	221,4		32		218,2		
		33	228,6		33		223,8		
		34	235,1		34		231,1		
		35	242,1		35		237,2		
		36	249,1		36		244,6		
		37	256,8						
		38	261,3						
		39	268,2						
		40	274,9						
		41	281,5						
		42	287,6						
		43	294,7						

Tabelle 3. Kombinationsdifferenzen des Endzustands.

$$R_{(K-1)} - P_{(K+1)}.$$

$v'' = 4$			$v'' = 5$			$v'' = 6$		$v'' = 7$	
K	2577	2474	K	2607	2504	K	2638	K	2672
1	11,1	10,5	1	11,4	11,7	1	11,2	1	11,1
2	18,7	18,7	2	19,0	18,9	2	18,8	2	18,3
3	26,4	26,6	3	26,5	26,1	3	26,3	3	25,6
4	33,8	34,0	4	34,0	33,5	4	33,6	4	32,9
5	41,6	41,3	5	41,5	41,1	5	41,0	5	40,2
6	49,2		6	48,8	48,5	6	48,4	6	47,7
7	56,8		7	56,1	56,1	7	55,6	7	
8			8	63,7		8	63,0	8	
9			9	71,2		9		9	
10			10			10		10	
11			11			11		11	
12			12			12		12	
13			13		100,9	13		13	

$v''=4$			$v''=5$			$v''=6$		$v''=7$	
K	2577	2474	K	2607	2504	K	2638	K	2672
14		109,6	14		108,4	14	106,8	14	
15		117,2	15	115,7	115.8	15	114,3	15	113,4
16		124,6	16	123,0	123,2	16	121,9	16	120,6
17		132,0	17	130,4	130,8	17	129,2	17	127,9
18		139,3	18	137,9	138,2	18	136,7	18	135,3
19		147,1	19	145,7	145,7	19	144,1	19	142,6
20	154,1	154,6	20	152,8	153,0	20	151,4	20	150,0
21	161,8	162,1	21	160,3	160,4	21	158,7	21	157,2
22	169,6	169,9	22	167,8	167,9	22	166,2	22	164,3
23	177,0	177,1	23	175,2	175,5	23	173,5	23	171,7
24	184,6	184,7	24	182,7	183,4	24	180,7	24	178,8
25	191,9	192,0	25	190,3	189,9	25	188,1	25	186,3
26	199,6	199,8	26	197,9	197,1	26	195,4	26	192,8
27	207,0	207,5	27	204.8	204,7	27	202,7	27	200,4
28	214,9	214,2	28	212,0	212,3	28	209,8	28	207,5
29	222,1	221,8	29	219,8	219,4	29	217,2	29	215,6
30	229,7	229,2	30	227,4	226,5			30	222,2
31	236,7		31	234,5	234,3				
32	244,8		32	241,1	240,7				
			33	248,6	248,9				
			34	255,9	256,2				
			35	263,6	264,1				
			36	272,8					
			37	278,1					
			38	285,2					
			39	292,6					
			40	299,5					
			41	306,8					
			42	314,8					

Tabelle 4. Konstanten der zwei Σ-Zustände.

v	B'	B''
0		
1	1,77	
2	1,72	
3	1,68	
4	1,66	1,89
5		1,87
6		1,84
7		1,82

Tabelle 5. Die Nullinien der $\Sigma \rightarrow \Sigma$-Banden.

v'	v''	ν gemessen	ν berechnet	$\Delta\nu$
1	4	38 759,0	38 758,8	+ 0,2
2	4	40 385,5	40 385,3	+ 0,2
2	5	38 323,0	38 323,2	− 0,2
3	5	39 898,3	39 898,5	− 0,2
3	6	37 866,7	37 867,4	− 0,7
4	7	37 391,9	37 391,4	+ 0,5

Tabelle 6. $II \rightarrow \Sigma$-Banden.

$Q_2 R_1$-Zweig			Bemerkungen	$Q_1 P_2$-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$5 \rightarrow 0$. $II_{1/2} \rightarrow \Sigma$.				
½	4251,783	23512,95		½	4252,474	23509,13	*
1½	51,630	13,79	Kante	1½	53,045	05,97	
2½	51,630	13,79	Kante	2½	53,776	01,93	
3½	51,783	12,95	*d*	3½	54,649	23497,11	*
4½	52,100	11,19		4½	55,671	91,47	
5½	52,562	08,64		5½	56,839	85,02	
6½	53,162	05,32		6½	58,163	77,72	*d* *
7½	53,907	01,21	*	7½	59,626	69,66	
8½	54,811	23496,21		8½	61,240	60,77	
9½	55,855	90,45		9½	63,001	51,07	*
10½	57,055	83,83		10½	64,922	40,51	
11½	58,405	76,38		11½	67,000	29,10	
12½	59,910	68,09	*	12½	69,213	16,95	
13½	61,546	59,08		13½	71,588	03,93	*
14½	63,345	49,18		14½	74,106	23390,15	
15½	65,293	38,47	*	15½	76,781	75,52	
16½	67,398	26,91		16½	79,610	60,06	
17½	69,643	14,59		17½	82,601	43,75	
18½	72,073	01,28		18½	85,724	26,74	*
19½	74,622	23387,32	*	19½	89,022	08,80	*
20½	77,343	72,44	*d*	20½	92,490	23289,97	
21½	80,215	56,76		21½	96,110	70,35	
22½	83,245	40,24	*d*	22½	99,882	49,94	
23½	86,423	22,94	*	23½	4303,821	28,66	
24½	89,780	04,68		24½	07,918	06,56	*
25½	93,265	23285,77	*d* *	25½	12,166	23183,70	*d*
26½	96,952	65,79	*	26½	16,586	59,97	
27½	4300,770	45,13	*d*	27½	21,175	35,37	
28½	04,765	23,56		28½	25,920	09,99	*
29½	08,911	01,22	*d*	29½	30,863	23083,62	*
30½	13,233	23177,97	*	30½	35,937	56,60	
31½	17,697	54,01	*d* *	31½	41,193	28,69	
32½	22,363	29,01		32½	46,624	22999,92	
33½	27,203	03,14		33½	52,220	70,34	
34½	32,166	23076,67	*	34½	57,998	39,89	
35½	37,317	49,27	*d*	35½	63,955	08,58	
36½	42,667	20,87	*				
37½	48,155	22991,59					
38½	53,893	61,52					
39½	59,775	30,54					

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$5 \rightarrow 0$. $II_{1/2} \rightarrow \Sigma$.				
½	4250,935	23517,64	*	½			
1½	50,227	21,56	*	1½	4253,907	23501,21	*
2½	49,672	24,63		2½	55,177	23494,19	
3½	49,270	26,85		3½	56,615	86,26	
4½	49,022	28,23		4½	58,163	77,72	*d* *

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
$5\frac{1}{2}$	4248,928	23528,75	Kante	$5\frac{1}{2}$	4259,091	23468,09	*
$6\frac{1}{2}$	48,928	28,75	Kante	$6\frac{1}{2}$	61,823	57,56	
$7\frac{1}{2}$	49,140	27,57	*d*	$7\frac{1}{2}$	63,847	46,42	
$8\frac{1}{2}$	49,482	25,68		$8\frac{1}{2}$	66,039	34,37	
$9\frac{1}{2}$	49,965	23,01	*d*	$9\frac{1}{2}$	68,373	21,56	
$10\frac{1}{2}$	50,606	19,46	*	$10\frac{1}{2}$	70,864	07,90	
$11\frac{1}{2}$	51,389	15,13		$11\frac{1}{2}$	73,485	23393,54	*
$12\frac{1}{2}$	52,325	09,95		$12\frac{1}{2}$	76,229	78,53	*
$13\frac{1}{2}$	53,396	04,03	*d*	$13\frac{1}{2}$	79,239	62,09	*
$14\frac{1}{2}$	54,649	23497,11	*	$14\frac{1}{2}$	82,330	45,23	*
$15\frac{1}{2}$	56,023	89,52	*d*	$15\frac{1}{2}$	85,586	27,49	
$16\frac{1}{2}$	57,556	81,07		$16\frac{1}{2}$	89,022	08,80	*
$17\frac{1}{2}$	59,244	71,76		$17\frac{1}{2}$	92,557	23289,61	*
$18\frac{1}{2}$	61,088	61,60		$18\frac{1}{2}$	96,285	69,40	
$19\frac{1}{2}$	63,069	50,70	*	$19\frac{1}{2}$	4300,182	48,31	*
$20\frac{1}{2}$	65,293	38,47	*	$20\frac{1}{2}$	04,215	26,47	
$21\frac{1}{2}$	67,522	26,23		$21\frac{1}{2}$	08,417	03,88	*
$22\frac{1}{2}$	69,989	12,70		$22\frac{1}{2}$	12,787	23180,37	
$23\frac{1}{2}$	72,596	23398,41	*d* *	$23\frac{1}{2}$	17,310	56,08	
$24\frac{1}{2}$	75,363	83,27		$24\frac{1}{2}$	22,003	30,94	
$25\frac{1}{2}$	78,298	67,23		$25\frac{1}{2}$	26,863	04,96	
$26\frac{1}{2}$	81,357	50,53		$26\frac{1}{2}$	31,883	23078,18	
$27\frac{1}{2}$	84,602	32,85		$27\frac{1}{2}$	37,074	50,56	*
$28\frac{1}{2}$	88,012	14,29		$28\frac{1}{2}$	42,437	22,09	
$29\frac{1}{2}$	91,582	23294,90		$29\frac{1}{2}$	47,973	22992,78	*
$30\frac{1}{2}$	95,309	74,69	*d*	$30\frac{1}{2}$	53,673	62,68	
				$31\frac{1}{2}$	59,552	31,71	
				$32\frac{1}{2}$	65,611	22899,89	*

Q_2 R_1-Zweig			Bemerkungen	Q_1 P_2-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$5 \rightarrow 0$. $\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.				
$1\frac{1}{2}$	4274,382	23388,62	Kante	$1\frac{1}{2}$	4275,796	23380,90	
$2\frac{1}{2}$	74,418	88.44		$2\frac{1}{2}$	76,564	76,70	
$3\frac{1}{2}$	74,622	87,32	*	$3\frac{1}{2}$	77,497	71,60	
$4\frac{1}{2}$	74,998	85,27		$4\frac{1}{2}$	78,590	65,63	
$5\frac{1}{2}$	75,530	82,36		$5\frac{1}{2}$	79,838	58,82	
$6\frac{1}{2}$	76,229	78,53	*	$6\frac{1}{2}$	81,269	51,01	
$7\frac{1}{2}$	77,092	73,82		$7\frac{1}{2}$	82,853	42,38	*
$8\frac{1}{2}$	78,122	68,19		$8\frac{1}{2}$	84,602	32,85	*
$9\frac{1}{2}$	79,315	61,67		$9\frac{1}{2}$	86,525	22,38	
$10\frac{1}{2}$	80,676	54,25	*	$10\frac{1}{2}$	88,605	11,07	
$11\frac{1}{2}$	82,183	46,03		$11\frac{1}{2}$	90,847	23298,89	
$12\frac{1}{2}$	83,862	36,88		$12\frac{1}{2}$	93,265	85,77	*d* *
$13\frac{1}{2}$	85,724	26,74	*	$13\frac{1}{2}$	95,835	71,84	
$14\frac{1}{2}$	87,717	15,90		$14\frac{1}{2}$	98,579	56,98	
$15\frac{1}{2}$	89,897	04,05		$15\frac{1}{2}$	4301,487	41,26	
$16\frac{1}{2}$	92,232	23291,37		$16\frac{1}{2}$	04,577	24,58	
$17\frac{1}{2}$	94,740	77,77		$17\frac{1}{2}$	07,816	07,11	*
$18\frac{1}{2}$	97,418	63,26		$18\frac{1}{2}$	11,231	23188,73	
$19\frac{1}{2}$	4300,262	47,88	*	$19\frac{1}{2}$	14,820	69,54	
$20\frac{1}{2}$	03,258	31,69		$20\frac{1}{2}$	18,574	49,30	

$Q_2 R_1$-Zweig			Bemerkungen	$Q_1 P_2$-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
$21\frac{1}{2}$	4306,433	23214,57		$21\frac{1}{2}$	4322,504	23128,26	
$22\frac{1}{2}$	09,776	23196,56		$22\frac{1}{2}$	26,599	06,36	
$23\frac{1}{2}$	13,290	77,66		$23\frac{1}{2}$	30,863	23083,62	*
$24\frac{1}{2}$	16,962	57,95		$24\frac{1}{2}$	35,316	59,91	
$25\frac{1}{2}$	20,821	37,27		$25\frac{1}{2}$	39,933	35,37	
$26\frac{1}{2}$	24,827	15,83	*	$26\frac{1}{2}$	44,722	09,99	*d*
$27\frac{1}{2}$	29,050	23093,34	*	$27\frac{1}{2}$	49,698	22983,66	*d*
$28\frac{1}{2}$	33,413	70,03		$28\frac{1}{2}$	54,857	56,43	
$29\frac{1}{2}$	37,953	45,89		$29\frac{1}{2}$	60,185	28,38	
$30\frac{1}{2}$	42,667	20,87	*	$30\frac{1}{2}$	65,698	22899,43	
$31\frac{1}{2}$	47,563	22994,95					
$32\frac{1}{2}$	52,634	68,16					
$33\frac{1}{2}$	57,882	40,50					
$34\frac{1}{2}$	63,308	11,97					

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$5 \rightarrow 0$. $\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.				
$\frac{1}{2}$	4273,640	23392,70					
$1\frac{1}{2}$	72,972	96,35					
$2\frac{1}{2}$	72,471	99,09		$2\frac{1}{2}$	4277,932	23369,23	
$3\frac{1}{2}$	72,113	23401,06		$3\frac{1}{2}$	79,435	61,02	
$4\frac{1}{2}$	71,950	01,95	Kante *	$4\frac{1}{2}$	81,096	51,96	
$5\frac{1}{2}$	71,950	01,95	Kante *	$5\frac{1}{2}$	82,853	42,38	
$6\frac{1}{2}$	72,073	01,28	*	$6\frac{1}{2}$	84,885	31,31	
$7\frac{1}{2}$	72,372	23399,64		$7\frac{1}{2}$	87,040	19,58	
$8\frac{1}{2}$	72,844	97,05		$8\frac{1}{2}$	89,354	07,00	
$9\frac{1}{2}$	73,485	93,54	*	$9\frac{1}{2}$	91,830	23293,55	
$10\frac{1}{2}$	74,269	89,25		$10\frac{1}{2}$	94,478	79,19	
$11\frac{1}{2}$	75,227	84,01		$11\frac{1}{2}$	97,288	63,97	
$12\frac{1}{2}$	76,348	77,88		$12\frac{1}{2}$	4300,262	47,88	*
$13\frac{1}{2}$	77,631	70,87	*	$13\frac{1}{2}$	03,405	30,90	
$14\frac{1}{2}$	79,085	62,93		$14\frac{1}{2}$	06,717	13,06	
$15\frac{1}{2}$	80,676	54,25	*	$15\frac{1}{2}$	10,210	23194,22	
$16\frac{1}{2}$	82,463	44,50	*	$16\frac{1}{2}$	13,859	74,61	
$17\frac{1}{2}$	84,407	33,91		$17\frac{1}{2}$	17,706	54,01	*
$18\frac{1}{2}$	86,423	22,38	*	$18\frac{1}{2}$	21,689	32,66	
$19\frac{1}{2}$	88,780	10,12		$19\frac{1}{2}$	25,843	10,45	*
$20\frac{1}{2}$	91,227	23296,83		$20\frac{1}{2}$	30,188	23087,22	
$21\frac{1}{2}$	93,823	82,74		$21\frac{1}{2}$	34,703	63,17	
$22\frac{1}{2}$	96,585	67,77		$22\frac{1}{2}$	39,392	38,25	
$23\frac{1}{2}$	99,525	51,86		$23\frac{1}{2}$	44,245	12,51	
$24\frac{1}{2}$	4302,621	35,13		$24\frac{1}{2}$	49,284	22985,85	*d*
$25\frac{1}{2}$	05,894	17,47		$25\frac{1}{2}$	54,498	58,33	
$26\frac{1}{2}$	09,337	23198,92	*	$26\frac{1}{2}$	59,905	29,90	
$27\frac{1}{2}$	12,942	79,53		$27\frac{1}{2}$	65,468	00,61	*d*
$28\frac{1}{2}$	16,721	59,24					
$29\frac{1}{2}$	20,672	38,06					
$30\frac{1}{2}$	24,827	15,83	*				
$31\frac{1}{2}$	29,050	23093,28	*				
$32\frac{1}{2}$	33,558	69,26					
$33\frac{1}{2}$	38,200	44,58					

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
$34\frac{1}{2}$	4343,027	23018,96					
$35\frac{1}{2}$	47,969	22992,78	*				
$36\frac{1}{2}$	53,188	65,20					
$37\frac{1}{2}$	58,541	37,03	*				
$38\frac{1}{2}$	64,085	07,89	*d*				

$Q_2\,R_1$-Zweig			Bemerkungen	$Q_1\,P_2$-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$6 \rightarrow 0$. $\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.				
$\frac{1}{2}$	3999,812	24994,13		$\frac{1}{2}$	4000,447	24990,17	
$1\frac{1}{2}$	99 714	94,75	* Kante	$1\frac{1}{2}$	00,946	87,05	*d* *
$2\frac{1}{2}$	99,714	94,75	* Kante	$2\frac{1}{2}$	01,605	82,93	*
$3\frac{1}{2}$	99,895	93,61		$3\frac{1}{2}$	02,418	77,86	
$4\frac{1}{2}$	4000,192	91,76		$4\frac{1}{2}$	03,341	72,10	
$5\frac{1}{2}$	00,632	89,01		$5\frac{1}{2}$	04,418	65,39	
$6\frac{1}{2}$	01,206	85,43		$6\frac{1}{2}$	05,631	57,82	
$7\frac{1}{2}$	01,915	81,00	*	$7\frac{1}{2}$	06,975	49,45	
$8\frac{1}{2}$	02,767	75,68		$8\frac{1}{2}$	08,457	40,23	
$9\frac{1}{2}$	03,755	69,52		$9\frac{1}{2}$	10,081	30,13	
$10\frac{1}{2}$	04,886	62,17		$10\frac{1}{2}$	11,850	19,14	
$11\frac{1}{2}$	06,149	54,60		$11\frac{1}{2}$	13,749	07,35	
$12\frac{1}{2}$	07,554	45,85		$12\frac{1}{2}$	15,793	24894,67	
$13\frac{1}{2}$	09,097	36,25		$13\frac{1}{2}$	17,978	81,13	*
$14\frac{1}{2}$	10,790	25,72		$14\frac{1}{2}$	20,299	66,77	*d*
$15\frac{1}{2}$	12,625	14,32	*d* *	$15\frac{1}{2}$	22,769	51,50	
$16\frac{1}{2}$	14,575	02,22	*d* *	$16\frac{1}{2}$	25,380	35,37	
$17\frac{1}{2}$	16,683	24889,16		$17\frac{1}{2}$	28,136	18,39	
$18\frac{1}{2}$	18,933	75,22		$18\frac{1}{2}$	31,036	00,54	
$19\frac{1}{2}$	21,329	60,40		$19\frac{1}{2}$	34,076	24781,85	*d*
$20\frac{1}{2}$	23,860	44,76	*d*	$20\frac{1}{2}$	37,269	62,25	
$21\frac{1}{2}$	26,546	28,18	*d*	$21\frac{1}{2}$	40,601	41,77	
$22\frac{1}{2}$	29,374	10,77	*d*	$22\frac{1}{2}$	44,087	20,50	*
$23\frac{1}{2}$	32,310	24792,70	*	$23\frac{1}{2}$	47,721	24698,31	
$24\frac{1}{2}$	35,469	73,29	*d* *	$24\frac{1}{2}$	51,499	75,28	
$25\frac{1}{2}$	38,720	53,35		$25\frac{1}{2}$	55,435	51,33	
$26\frac{1}{2}$	42,138	32,42		$26\frac{1}{2}$	59,518	26,54	*
$27\frac{1}{2}$	45,700	10,65	*	$27\frac{1}{2}$	63,722	01,06	*
$28\frac{1}{2}$	49,418	24687,96	*d*	$28\frac{1}{2}$	68,139	24574,35	
$29\frac{1}{2}$	53,287	64,39	*d*	$29\frac{1}{2}$	72,690	46,89	
$30\frac{1}{2}$	57,317	39,90	*d*	$30\frac{1}{2}$	77,384	18,63	
$31\frac{1}{2}$	61,490	14,58	*d*	$31\frac{1}{2}$	82,241	24489,46	
$32\frac{1}{2}$	65,815	24588,40	*d*	$32\frac{1}{2}$	87,259	59,39	
$33\frac{1}{2}$	70,281	61,42	*d*	$33\frac{1}{2}$	92,424	28,54	*
$34\frac{1}{2}$	74,933	33,38	*d*	$34\frac{1}{2}$	97,761	24396,70	
$35\frac{1}{2}$	79,721	04,59		$35\frac{1}{2}$	4103,247	64,09	*
$36\frac{1}{2}$	84,694	24474,77	*d*	$36\frac{1}{2}$	08,924	30,43	
$37\frac{1}{2}$	89,802	44,17		$37\frac{1}{2}$	14,752	24295,97	*
$38\frac{1}{2}$	95,074	12,72	*d*	$38\frac{1}{2}$	20,743	60,65	*
$39\frac{1}{2}$	4100,517	24380,31					
$40\frac{1}{2}$	06,132	46,97					
$41\frac{1}{2}$	11,904	12,80	*d*				
$42\frac{1}{2}$	17,834	24277,79					

R_2-Zweig				P_1-Zweig			
J	λ	ν	Bemerkungen	J	λ	ν	Bemerkungen
			$6 \rightarrow 0$. $\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.				
$1\frac{1}{2}$	3999,078	24998,72		$1\frac{1}{2}$			schwach
$1\frac{1}{2}$	98,473	25002,50		$2\frac{1}{2}$	4002,860	24975,10	
$2\frac{1}{2}$	98,012	05,39	*	$3\frac{1}{2}$	04,142	67,11	
$3\frac{1}{2}$	97,688	07,41		$4\frac{1}{2}$	05,567	58,22	
$4\frac{1}{2}$	97,447	08,92	* Kante	$5\frac{1}{2}$	07,129	48,50	
$5\frac{1}{2}$	97,417	08,92	* Kante	$6\frac{1}{2}$	08,825	37,94	
$6\frac{1}{2}$	97,516	08,49		$7\frac{1}{2}$	10,671	26,46	
$7\frac{1}{2}$	97,744	07,06		$8\frac{1}{2}$	12,625	14,32	d *
$8\frac{1}{2}$	98,097	04,85	*	$9\frac{1}{2}$	14,770	01,01	
$9\frac{1}{2}$	98,605	01,68		$10\frac{1}{2}$	17,033	24886,99	
$10\frac{1}{2}$	99,239	24997,71		$11\frac{1}{2}$	19,441	72,08	
$11\frac{1}{2}$	4000,014	92,87		$12\frac{1}{2}$	21,984	56,35	
$12\frac{1}{2}$	00,946	87,05	d *	$13\frac{1}{2}$	24,665	39,79	
$13\frac{1}{2}$	01,974	80,63	*	$14\frac{1}{2}$	27,500	22,31	*
$14\frac{1}{2}$	03,173	73,15		$15\frac{1}{2}$	30,433	04,25	*
$15\frac{1}{2}$	04,508	64,82		$16\frac{1}{2}$	33,583	24784,87	
$16\frac{1}{2}$	05,976	55,68		$17\frac{1}{2}$	36,841	64,87	
$17\frac{1}{2}$	07,554	45,85	*	$18\frac{1}{2}$	40,250	43,98	
$18\frac{1}{2}$	09,334	34,77		$19\frac{1}{2}$	43,803	22,24	
$19\frac{1}{2}$	11,234	22,96		$20\frac{1}{2}$	47,509	24699,65	
$20\frac{1}{2}$	13,271	10,31		$21\frac{1}{2}$	51,360	76,12	
$21\frac{1}{2}$	15,447	24896,82		$22\frac{1}{2}$	55,355	51,82	
$22\frac{1}{2}$	17,777	82,38	d *	$23\frac{1}{2}$	59,518	26,54	*
				$24\frac{1}{2}$	63,816	00,49	*
				$25\frac{1}{2}$	68,271	24573,55	
				$26\frac{1}{2}$	72,876	45,77	
				$27\frac{1}{2}$	77,652	17,02	
				$28\frac{1}{2}$	82,559	24487,55	d
				$29\frac{1}{2}$	87,643	57,10	
				$30\frac{1}{2}$	92,870	25,86	
				$31\frac{1}{2}$	98,268	24393,69	
				$32\frac{1}{2}$	4103,823	60,67	
				$33\frac{1}{2}$	09,542	26,77	*
				$34\frac{1}{2}$	15,422	24292,02	
				$35\frac{1}{2}$	21,480	56,31	

$Q_2 R_1$-Zweig				$Q_1 P_2$-Zweig			
J	λ	ν	Bemerkungen	J	λ	ν	Bemerkungen
			$6 \rightarrow 0$. $\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.				
$1\frac{1}{2}$	4019,809	24869,80	* Kante	$1\frac{1}{2}$	4021,079	24861,94	*
$2\frac{1}{2}$	19,859	69,49	* Kante	$2\frac{1}{2}$	21,744	57,65	
$3\frac{1}{2}$	20,073	68,17		$3\frac{1}{2}$	22,618	52,43	
$4\frac{1}{2}$	20,434	65,93		$4\frac{1}{2}$	23,606	46,33	
$5\frac{1}{2}$	20,944	62,78		$5\frac{1}{2}$	24,758	39,22	*
$6\frac{1}{2}$	21,601	58,72		$6\frac{1}{2}$	26,051	31,24	
$7\frac{1}{2}$	22,409	53,73		$7\frac{1}{2}$	27,500	22,31	*
$8\frac{1}{2}$	23,375	47,76	*	$8\frac{1}{2}$	29,102	12,44	
$9\frac{1}{2}$	24,478	40,95		$9\frac{1}{2}$	30,849	01,69	

$Q_2\,R_1$-Zweig			Bemerkungen	$Q_1\,P_2$-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
$10\frac{1}{2}$	4025,739	24833,17	*	$10\frac{1}{2}$	4032,754	24789,97	
$11\frac{1}{2}$	27,152	24,45		$11\frac{1}{2}$	34,815	77,31	
$12\frac{1}{2}$	28,719	14,80		$12\frac{1}{2}$	37,024	63,75	
$13\frac{1}{2}$	30,433	04,25	*	$13\frac{1}{2}$	39,386	49,27	
$14\frac{1}{2}$	32,310	24792,70	*	$14\frac{1}{2}$	41,902	33,87	
$15\frac{1}{2}$	34,319	80,36		$15\frac{1}{2}$	44,578	17,50	*
$16\frac{1}{2}$	36,492	67,01		$16\frac{1}{2}$	47,400	00,27	
$17\frac{1}{2}$	38,824	52,71		$17\frac{1}{2}$	50,380	24682,09	
$18\frac{1}{2}$	41,295	37,58		$18\frac{1}{2}$	53,514	63,01	
$19\frac{1}{2}$	43,936	21,42	*d*	$19\frac{1}{2}$	56,803	43,02	
$20\frac{1}{2}$	46,722	04,41		$20\frac{1}{2}$	60,258	22,05	
$21\frac{1}{2}$	49,660	24686,48		$21\frac{1}{2}$	63,816	00,49	*
$22\frac{1}{2}$	52,752	67,65		$22\frac{1}{2}$	67,612	24577,53	*d* *
$23\frac{1}{2}$	56,008	47,85		$23\frac{1}{2}$	71,572	53,63	*
$24\frac{1}{2}$	59,411	27,18	*d*	$24\frac{1}{2}$	75,636	29,15	
$25\frac{1}{2}$	62,987	05,51		$25\frac{1}{2}$	79,875	03,66	
$26\frac{1}{2}$	66,709	24582,99		$26\frac{1}{2}$	84,287	24477,22	
$27\frac{1}{2}$	70,592	59,54		$27\frac{1}{2}$	88,851	49,87	
$28\frac{1}{2}$	74,641	35,14		$28\frac{1}{2}$	93,581	21,62	
$29\frac{1}{2}$	78,834	09,92	*	$29\frac{1}{2}$	98,476	24392,45	*d*
$30\frac{1}{2}$	83,210	24483,65		$30\frac{1}{2}$	4103,537	62,37	
$31\frac{1}{2}$	87,734	56,55					
$32\frac{1}{2}$	92,424	28,54	*				
$33\frac{1}{2}$	97,270	24399,63					
$34\frac{1}{2}$	4102,290	69,77	*d*				
$35\frac{1}{2}$	07,483	38,96	*				
$36\frac{1}{2}$	12,837	07,28					
$37\frac{1}{2}$	18,361	24274,68					

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$6 \rightarrow 0$. $\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.				
$\frac{1}{2}$	4019,174	24873,73					
$1\frac{1}{2}$	18,597	77,30					
$2\frac{1}{2}$	18,166	79,97		$2\frac{1}{2}$	4022,971	24850,25	
$3\frac{1}{2}$	17,892	81,67	*	$3\frac{1}{2}$	24,317	41,94	
$4\frac{1}{2}$	17,777	82,38	*d* * Kante	$4\frac{1}{2}$	25,739	33,16	*
$5\frac{1}{2}$	17,777	82,38	*d* * Kante	$5\frac{1}{2}$	27,500	22,31	*
$6\frac{1}{2}$	17,978	81,13		$6\frac{1}{2}$	29,224	11,69	
$7\frac{1}{2}$	18,283	79,25		$7\frac{1}{2}$	31,166	24799,74	
$8\frac{1}{2}$	18,762	76,28		$8\frac{1}{2}$	33,243	86,97	
$9\frac{1}{2}$	19,387	72,41	*	$9\frac{1}{2}$	35,469	73,29	*d* *
$10\frac{1}{2}$	20,155	67,66		$10\frac{1}{2}$	37,881	58,50	
$11\frac{1}{2}$	21,079	61,94	*	$11\frac{1}{2}$	40,438	42,83	
$12\frac{1}{2}$	22,158	55,38		$12\frac{1}{2}$	43,132	26,34	*
$13\frac{1}{2}$	23,375	47,76	*	$13\frac{1}{2}$	45,987	08,89	*
$14\frac{1}{2}$	24,758	39,22	*	$14\frac{1}{2}$	49,019	24690,39	
$15\frac{1}{2}$	26,284	29,81		$15\frac{1}{2}$	52,180	71,13	
$16\frac{1}{2}$	27,964	19,45		$16\frac{1}{2}$	55,507	50,89	*
$17\frac{1}{2}$	29,789	08,21		$17\frac{1}{2}$	58,999	29,69	*

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
$18\frac{1}{2}$	4031,783	24795,94		$18\frac{1}{2}$	4062,644	24607,59	
$19\frac{1}{2}$	33,911	82,86		$19\frac{1}{2}$	66,439	24584,62	
$20\frac{1}{2}$	36,198	68,82		$20\frac{1}{2}$	70,394	60,73	
$21\frac{1}{2}$	38,633	53,88		$21\frac{1}{2}$	74,508	35,94	*
$22\frac{1}{2}$	41,232	37,97		$22\frac{1}{2}$	78,834	09,92	*d*
$23\frac{1}{2}$	43,936	21,42	*	$23\frac{1}{2}$	83,210	24483,65	*
$24\frac{1}{2}$	46,884	03,41		$24\frac{1}{2}$	87,829	55,98	
$25\frac{1}{2}$	49,946	24684,74		$25\frac{1}{2}$	92,586	27,56	
$26\frac{1}{2}$	53,160	65,17		$26\frac{1}{2}$	97,521	24398,14	
$27\frac{1}{2}$	56,531	44,67		$27\frac{1}{2}$	4102,613	67,86	
$28\frac{1}{2}$	60,087	23,08		$28\frac{1}{2}$	07,844	36,83	*d*
$29\frac{1}{2}$	63,722	01,06	*	$29\frac{1}{2}$	13,319	04,43	*
$30\frac{1}{2}$	67,612	24577,53	*	$30\frac{1}{2}$	19,008	24270,87	
$31\frac{1}{2}$	71,572	53,63	*				
$32\frac{1}{2}$	75,770	28,34					
$33\frac{1}{2}$	80,092	02,36					
$34\frac{1}{2}$	84,594	24475,37					
$35\frac{1}{2}$	89,244	47,52					
$36\frac{1}{2}$	94,053	18,80					
$37\frac{1}{2}$	99,042	24389,08	*d*				
$38\frac{1}{2}$	4104,199	58,44					
$39\frac{1}{2}$	09,542	26,77	*				
$40\frac{1}{2}$	15,060	24294,15	*d*				
$41\frac{1}{2}$	20,743	60,65	*				

$Q_2\,R_1$-Zweig			Bemerkungen	$Q_1\,P_2$-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$7 \rightarrow 0$. $\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.				
				$\frac{1}{2}$	3780,409	26444,68	
$1\frac{1}{2}$	3779,765	26449,19	* *d*	$1\frac{1}{2}$	80,876	41,42	
$2\frac{1}{2}$	79,765	49,19	* *d*	$2\frac{1}{2}$	81,480	37,19	
$3\frac{1}{2}$	79,957	47,84		$3\frac{1}{2}$	82,207	32,10	
$4\frac{1}{2}$	80,246	45,82		$4\frac{1}{2}$	83,069	26,09	
$5\frac{1}{2}$	80,671	42,85		$5\frac{1}{2}$	84,051	19,23	
$6\frac{1}{2}$	81,226	38,97		$6\frac{1}{2}$	85,168	11,43	
$7\frac{1}{2}$	81,905	34,22		$7\frac{1}{2}$	86,419	02,71	
$8\frac{1}{2}$	82,711	28,59		$8\frac{1}{2}$	87,787	26393,17	
$9\frac{1}{2}$	83,648	22,04		$9\frac{1}{2}$	89,296	82,66	
$10\frac{1}{2}$	84,716	14,59		$10\frac{1}{2}$	90,927	71,31	
$11\frac{1}{2}$	85,912	06,24		$11\frac{1}{2}$	92,690	59,05	
$12\frac{1}{2}$	87,236	26397,01		$12\frac{1}{2}$	94,584	45,90	
$13\frac{1}{2}$	88,690	86,88		$13\frac{1}{2}$	96,612	31,82	*
$14\frac{1}{2}$	90,280	75,81		$14\frac{1}{2}$	98,783	16,78	*
$15\frac{1}{2}$	91,997	63,87		$15\frac{1}{2}$	3801,072	00,93	*
$16\frac{1}{2}$	93,847	51,01		$16\frac{1}{2}$	03,491	26284,20	*
$17\frac{1}{2}$	95,827	37,27		$17\frac{1}{2}$	06,037	66,62	*
$18\frac{1}{2}$	97,949	22,55	*	$18\frac{1}{2}$	08,740	47,98	
$19\frac{1}{2}$	3800,178	07,12	*	$19\frac{1}{2}$	11,568	28,50	
$20\frac{1}{2}$	02,578	26290,41	*	$20\frac{1}{2}$	14,538	07,93	
$21\frac{1}{2}$	05,102	73,07		$21\frac{1}{2}$	17,639	26186,80	

$Q_2 R_1$-Zweig			Bemerkungen	$Q_1 P_2$-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
$22\frac{1}{2}$	3807,711	26255,07	*	$22\frac{1}{2}$	3820,877	26164,60	
$23\frac{1}{2}$	10,536	35,61	d	$23\frac{1}{2}$	24,253	41,51	d *
$24\frac{1}{2}$	13,453	15,54	d *	$24\frac{1}{2}$	27,772	17,47	*
$25\frac{1}{2}$	16,518	29194,48		$25\frac{1}{2}$	31,428	26092,55	
$26\frac{1}{2}$	19,727	72,48	d	$26\frac{1}{2}$	35,226	66,71	
$27\frac{1}{2}$	23,055	49,70	d *	$27\frac{1}{2}$	39,165	39,97	
$28\frac{1}{2}$	26,546	25,84		$28\frac{1}{2}$	43,259	12,23	*
$29\frac{1}{2}$	30,166	01,15		$29\frac{1}{2}$	47,478	25983,71	
$30\frac{1}{2}$	33,936	26075,48		$30\frac{1}{2}$	51,848	54,23	
$31\frac{1}{2}$	37,846	48,92	d	$31\frac{1}{2}$	56,373	23,78	*
$32\frac{1}{2}$	41,828	21,92	d *	$32\frac{1}{2}$	61,026	25892,54	*
$33\frac{1}{2}$	46,078	25993,17		$33\frac{1}{2}$	65,840	60,29	*
$34\frac{1}{2}$	50,421	63,85	d				
$35\frac{1}{2}$	54,575	33,73	d				

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$7 \rightarrow 0$. $\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.				
$\frac{1}{2}$	3779,180	26453,28		$\frac{1}{2}$			
$1\frac{1}{2}$	78,675	56,82		$1\frac{1}{2}$	3781,513	26436,96	*
$2\frac{1}{2}$	78,266	59,52	d	$2\frac{1}{2}$	82,569	29,58	
$3\frac{1}{2}$	77,990	61,61	*	$3\frac{1}{2}$	83,721	21,53	
$4\frac{1}{2}$	77,869	62,46	*	$4\frac{1}{2}$	85,019	12,47	
$5\frac{1}{2}$	77,869	62,46	*	$5\frac{1}{2}$	86,419	02,71	
$6\frac{1}{2}$	77,990	61,61	*	$6\frac{1}{2}$	87,985	26391,79	
$7\frac{1}{2}$	78,233	59,91	d	$7\frac{1}{2}$	89,674	80,03	
$8\frac{1}{2}$	78,600	57,34		$8\frac{1}{2}$	91,483	67,44	
$9\frac{1}{2}$	79,105	53,81		$9\frac{1}{2}$	93,425	53,95	
$10\frac{1}{2}$	79,765	49,19	*	$10\frac{1}{2}$	95,500	39,54	
$11\frac{1}{2}$	80,502	44,03		$11\frac{1}{2}$	97,702	24,27	
$12\frac{1}{2}$	81,390	37,82		$12\frac{1}{2}$	3800,038	08,08	
$13\frac{1}{2}$	82,406	30,72		$13\frac{1}{2}$	02,509	26290,99	
$14\frac{1}{2}$	83,544	22,77		$14\frac{1}{2}$	05,102	73,07	
$15\frac{1}{2}$	84,845	13,69		$15\frac{1}{2}$	07,830	54,25	
$16\frac{1}{2}$	86,257	03,84		$16\frac{1}{2}$	10,723	34,32	
$17\frac{1}{2}$	87,787	26393,17		$17\frac{1}{2}$	13,728	13,65	
$18\frac{1}{2}$	89,476	81,41		$18\frac{1}{2}$	16,873	26192,09	
$19\frac{1}{2}$	91,284	68,83		$19\frac{1}{2}$	20,149	69,59	*
$20\frac{1}{2}$	93,219	55,38		$20\frac{1}{2}$	23,216	46,22	
$21\frac{1}{2}$	95,299	40,93		$21\frac{1}{2}$	27,120	21,92	
$22\frac{1}{2}$	97,517	25,55	*	$22\frac{1}{2}$	30,817	26096,71	
$23\frac{1}{2}$	99,854	09,36		$23\frac{1}{2}$	34,646	70,66	
$24\frac{1}{2}$	3802,337	26292,18		$24\frac{1}{2}$	38,628	43,61	
$25\frac{1}{2}$	04,938	74,21		$25\frac{1}{2}$	42,738	15,74	
				$26\frac{1}{2}$	46,998	25986,94	*
				$27\frac{1}{2}$	51,412	57,18	
				$28\frac{1}{2}$	55,957	26,57	
				$29\frac{1}{2}$	60,648	25895,07	
				$30\frac{1}{2}$	65,485	62,67	

Q_2 R_1-Zweig			Bemerkungen	Q_1 P_2-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$7 \rightarrow 0$. $\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.				
1½	3797,702	26324,27	*	1½	3798,783	26316,78	*
2½	97,763	23,84	*	2½	99,420	12,36	*
3½	97,949	22,55	*	3½	3800,216	06,85	
4½	98,311	20,05		4½	01,149	00,39	*
5½	98,783	16,78	*	5½	02,204	26292,90	
6½	99,420	12,36		6½	03,103	84,82	
7½	3800,179	07,12	*	7½	04,732	75,63	
8½	01,072	00,93	*	8½	06,205	65,48	
9½	02,125	26293,64		9½	07,830	54,25	*
10½	03,316	85,41		10½	09,578	42,20	
11½	04,640	76,26	*	11½	11,477	29,13	
12½	06,161	66,18		12½	13,516	15,11	
13½	07,711	55,07		13½	15,698	00,12	
14½	09,462	43,00	*	14½	18,030	26184,11	
15½	11,347	30,02		15½	20,498	67,20	
16½	13,374	16,08		16½	23,102	49,38	
17½	15,554	01,00		17½	25,862	30,51	
18½	17,859	26185,29		18½	28,761	10,73	
19½	20,319	68,43		19½	31,811	26089,94	
20½	22,922	50,61		20½	35,004	68,22	
21½	25,666	31,85		21½	38,350	45,50	
22½	28,555	12,13		22½	41,826	21,92	
23½	31,588	26091,46		23½	45,459	25997,35	
24½	34,763	69,86		24½	49,245	71,70	
25½	38,092	47,25		25½	53,170	45,33	
26½	41,562	23,72		26½	57,250	17,88	
27½	45,175	25999,27		27½	61,473	25889,54	
28½	48,939	73,85		28½	65,840	60,29	
29½	52,847	47,50					
30½	56,886	20,33					

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$7 \rightarrow 0$. $\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.				
½	3797,127	26328,25					
1½	96,612	31,82	*				
2½	96,224	34,52	* d	2½	3800,521	26304,74	
3½	96,024	35,90	*	3½	01,737	26296,33	
4½	95,957	36,37	Kante	4½	03,074	87,08	
5½	96,024	35,90	*	5½	04,575	76,71	*
6½	96,224	34,51	* d	6½	06,202	65,48	*
7½	96,547	32,27		7½	07,938	53,51	
8½	97,016	29,02		8½	09,851	40,32	
9½	97,631	24,76		9½	11,907	26,27	
10½	98,392	19,48		10½	14,100	11,09	
11½	99,286	13,29		11½	16,433	26195,07	
12½	3800,320	06,13		12½	18,912	78,06	
13½	01,490	26298,04		13½	21,528	60,15	
14½	02,807	88,93		14½	24,253	41,50	* d
15½	04,261	78,88		15½	27,203	21,36	
16½	05,852	67,89		16½	30,256	00,54	

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
$17\frac{1}{2}$	3807,590	26255,91		$17\frac{1}{2}$	3830,817	26078,72	
$18\frac{1}{2}$	09,462	43,00	*	$18\frac{1}{2}$	36,797	56,04	
$19\frac{1}{2}$	11,477	29,13	*	$19\frac{1}{2}$	40,294	32,32	
$20\frac{1}{2}$	13,646	14,21		$20\frac{1}{2}$	43,930	07,69	
$21\frac{1}{2}$	15,958	26198,33	*	$21\frac{1}{2}$	47,716	25982,10	
$22\frac{1}{2}$	18,404	81,55		$22\frac{1}{2}$	51,657	55,52	
$23\frac{1}{2}$	20,992	63,81		$23\frac{1}{2}$	55,742	28,02	
$24\frac{1}{2}$	23,724	45,12		$24\frac{1}{2}$	59,962	25899,67	*
$25\frac{1}{2}$	26,589	25,55	*	$25\frac{1}{2}$	64,323	70,45	*d*
$26\frac{1}{2}$	29,628	04,82					
$27\frac{1}{2}$	32,790	26083,28					
$28\frac{1}{2}$	36,111	60,70					
$29\frac{1}{2}$	39,572	37,21					
$30\frac{1}{2}$	43,176	12,79	*				
$31\frac{1}{2}$	46,938	25987,36					
$32\frac{1}{2}$	50,820	61,16	*				
$33\frac{1}{2}$	54,893	33,73	*				
$34\frac{1}{2}$	59,097	05,48					

Q_2 R_1-Zweig			Bemerkungen	Q_1 P_2-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$8 \rightarrow 0$. $\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.				
$\frac{1}{2}$	3585,963	27878,58		$\frac{1}{2}$	3586,506	27874,35	*
$1\frac{1}{2}$	85,963	78,58	Kante	$1\frac{1}{2}$	86,938	71,01	*
$2\frac{1}{2}$	85,963	78,58		$2\frac{1}{2}$	87,501	66,63	
$3\frac{1}{2}$	86,114	77,37	*	$3\frac{1}{2}$	88,185	61,32	
$4\frac{1}{2}$	86,374	75,44	*	$4\frac{1}{2}$	88,980	55,15	
$5\frac{1}{2}$	86,751	72,36	*	$5\frac{1}{2}$	89,886	48,12	
$6\frac{1}{2}$	87,254	68,55		$6\frac{1}{2}$	90,909	40,19	
$7\frac{1}{2}$	87,889	63,62		$7\frac{1}{2}$	92,067	31,21	
$8\frac{1}{2}$	88,609	58,03	*	$8\frac{1}{2}$	93,338	21,37	*
$9\frac{1}{2}$	89,443	51,56	*	$9\frac{1}{2}$	94,728	10,61	
$10\frac{1}{2}$	90,356	44,47		$10\frac{1}{2}$	96,234	27798,96	*
$11\frac{1}{2}$	91,365	36,65		$11\frac{1}{2}$	97,871	86,31	
$11\frac{1}{2}$	95,338	05,89	ü[1]	$12\frac{1}{2}$	99,615	72,85	
$12\frac{1}{2}$	92,432	28,38		$13\frac{1}{2}$	3601,487	58,42	*
$12\frac{1}{2}$	95,954	01,13	* ü	$14\frac{1}{2}$	03,471	43,14	
$13\frac{1}{2}$	93,514	20,00	*	$15\frac{1}{2}$	05,383	26,89	*
$13\frac{1}{2}$	96,716	27795,24	* ü	$16\frac{1}{2}$	07,780	10,00	
$14\frac{1}{2}$	94,604	27811,57	* ü	$17\frac{1}{2}$	10,103	27692,17	* *d*
$14\frac{1}{2}$	97,736	27787,36	*	$18\frac{1}{2}$	12,526	73,60	
$15\frac{1}{2}$	95,600	27803,87	ü	$19\frac{1}{2}$	15,043	54,33	
$15\frac{1}{2}$	98,947	27778,01		$19\frac{1}{2}$	19,976	16,65	* ü
$16\frac{1}{2}$	96,580	96,29	ü	$20\frac{1}{2}$	17,640	34,48	
$16\frac{1}{2}$	3600,427	66,59	ü	$20\frac{1}{2}$	21,858	02,29	* ü
$17\frac{1}{2}$	3597,510	89,10	ü	$21\frac{1}{2}$	20,271	14,40	
$17\frac{1}{2}$	3602,123	53,52		$21\frac{1}{2}$	24,133	27584,96	ü
$18\frac{1}{2}$	04,008	39,00	*	$22\frac{1}{2}$	22,927	94,15	
$19\frac{1}{2}$	06,028	23,46	* *d*	$22\frac{1}{2}$	26,609	66,14	ü

[1]) ü = überzählige Linie.

$Q_2 R_1$-Zweig			Bemerkungen	$Q_1 P_2$-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
$20\frac{1}{2}$	3608,216	27706,65		$23\frac{1}{2}$	3625,553	27574,16	*ü*
$21\frac{1}{2}$	10,547	27688,77		$23\frac{1}{2}$	29,298	45,71	
$22\frac{1}{2}$	13,018	69,83		$24\frac{1}{2}$	28,166	54,31	*ü*
$23\frac{1}{2}$	15,623	49,89		$24\frac{1}{2}$	32,266	23,21	*
$24\frac{1}{2}$	18,344	29,10	*	$25\frac{1}{2}$	30,498	36,61	* *ü*
$25\frac{1}{2}$	21,211	07,23	* *d*	$25\frac{1}{2}$	35,403	27499,46	
$26\frac{1}{2}$	24,223	27584,28	* *d*	$26\frac{1}{2}$	32,752	27519,52	*ü*
$27\frac{1}{2}$	27,368	60,37		$26\frac{1}{2}$	38,783	27473,91	
$28\frac{1}{2}$	30,641	35,52	* *d*	$27\frac{1}{2}$	34,462	27506,58	* *ü*
$29\frac{1}{2}$	34,045	09,73	*	$27\frac{1}{2}$	42,339	27447,09	
$30\frac{1}{2}$	37,554	27483,20	*d*	$28\frac{1}{2}$	46,071	19,00	
$31\frac{1}{2}$	41,264	55,19	*d*	$29\frac{1}{2}$	49,961	27389,78	*
$32\frac{1}{2}$	45,076	26,48	*	$30\frac{1}{2}$	53,972	59,71	*
$33\frac{1}{2}$	49,021	27396,83		$31\frac{1}{2}$	58,180	28,24	
$34\frac{1}{2}$	53,106	66,20	*	$32\frac{1}{2}$	62,524	27295,83	
$35\frac{1}{2}$	57,333	34,57	*d*	$33\frac{1}{2}$	67,004	62,48	

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$8 \rightarrow 0$. $\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.				
$\frac{1}{2}$	3585,426	27882,76	*	$1\frac{1}{2}$	3587,461	27866,93	*
$1\frac{1}{2}$	85,000	86,07	*	$2\frac{1}{2}$	88,447	59,29	*
$2\frac{1}{2}$	84,634	88,92	*	$3\frac{1}{2}$	89,496	51,15	*
$3\frac{1}{2}$	84,419	90,59	*	$4\frac{1}{2}$	90,662	42,10	
$4\frac{1}{2}$	84,334	91,25	Kante	$5\frac{1}{2}$	91,947	32,14	
$5\frac{1}{2}$	84,334	91,25		$6\frac{1}{2}$	93,338	21,37	*
$6\frac{1}{2}$	84,471	90,19	*	$7\frac{1}{2}$	94,870	09,51	
$7\frac{1}{2}$	84,728	88,19	*	$8\frac{1}{2}$	96,505	27796,87	
$8\frac{1}{2}$	85,119	85,15	*	$9\frac{1}{2}$	98,241	83,46	
$9\frac{1}{2}$	85,595	81,44	*	$10\frac{1}{2}$	3600,094	69,16	
$10\frac{1}{2}$	86,205	76,70	*	$11\frac{1}{2}$	02,054	54,05	
$11\frac{1}{2}$	86,938	71,01	*	$12\frac{1}{2}$	04,083	38,43	
$12\frac{1}{2}$	87,784	64,43	*	$13\frac{1}{2}$	06,177	22,32	
$13\frac{1}{2}$	88,741	57,00	*	$14\frac{1}{2}$	08,293	06,06	
$14\frac{1}{2}$	89,819	48,64		$15\frac{1}{2}$	10,416	27689,77	
$15\frac{1}{2}$	91,007	39,43		$16\frac{1}{2}$	12,433	74,31	*ü*
$16\frac{1}{2}$	92,289	29,49		$16\frac{1}{2}$	15,816	48,42	*
$17\frac{1}{2}$	93,671	18,79		$17\frac{1}{2}$	18,344	29,10	*
$18\frac{1}{2}$	95,160	07,27		$18\frac{1}{2}$	21,072	08,29	
$19\frac{1}{2}$	96,716	27795,24		$19\frac{1}{2}$	23,985	27586,09	
$20\frac{1}{2}$	98,318	82,86		$20\frac{1}{2}$	27,065	62,67	
$21\frac{1}{2}$	99,941	70,33		$21\frac{1}{2}$	30,316	37,99	*
$22\frac{1}{2}$	3605,202	29,82	*	$22\frac{1}{2}$	33,703	12,32	
$23\frac{1}{2}$	07,101	15,22	*	$23\frac{1}{2}$	37,253	27485,47	*
$24\frac{1}{2}$	09,199	27699,11		$24\frac{1}{2}$	40,895	57,98	
$25\frac{1}{2}$	11,521	81,30	*	$25\frac{1}{2}$	44,705	29,27	
$26\frac{1}{2}$	14,022	62,14		$26\frac{1}{2}$	48,653	27399,59	
$27\frac{1}{2}$	16,656	42,00		$27\frac{1}{2}$	52,750	68,86	
$28\frac{1}{2}$	19,486	20,39		$28\frac{1}{2}$	56,961	37,35	
				$29\frac{1}{2}$	61,320	04,81	*d*
				$30\frac{1}{2}$	65,814	27271,33	* *d*

$Q_2 R_1$-Zweig			Bemerkungen	$Q_1 P_2$-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$8 \to 0$. $\Pi_{3/2} \to \Sigma$.				
$1\frac{1}{2}$	3602,341	27751,84		$1\frac{1}{2}$	3603,332	27744,21	*
$2\frac{1}{2}$	02,419	51,24		$2\frac{1}{2}$	03,958	39,39	*d* *
$3\frac{1}{2}$	02,607	49,79	*d* *	$3\frac{1}{2}$	04,664	33,95	
$4\frac{1}{2}$	02,949	47,16		$4\frac{1}{2}$	05,530	27,29	*
$5\frac{1}{2}$	03,410	43,61		$5\frac{1}{2}$	06,485	19,95	*
$6\frac{1}{2}$	04,008	39,00		$6\frac{1}{2}$	07,581	11,53	*
$7\frac{1}{2}$	04,744	33,34		$7\frac{1}{2}$	08,861	01,70	*
$8\frac{1}{2}$	05,583	26,89		$8\frac{1}{2}$	10,204	27691,40	*
$9\frac{1}{2}$	06,566	19,33	*	$9\frac{1}{2}$	11,700	79,93	
$10\frac{1}{2}$	07,694	10,66		$10\frac{1}{2}$	13,332	67,43	*
$11\frac{1}{2}$	08,951	01,01	*	$11\frac{1}{2}$	15,102	53,88	
$12\frac{1}{2}$	10,321	27690,50		$12\frac{1}{2}$	16,999	39,37	
$13\frac{1}{2}$	11,835	78,89		$13\frac{1}{2}$	19,041	23,78	*
$14\frac{1}{2}$	13,474	66,34	*d*	$14\frac{1}{2}$	21,211	07,23	*d*
$15\frac{1}{2}$	15,254	52,72	*	$15\frac{1}{2}$	23,507	27589,74	*
$16\frac{1}{2}$	17,166	38,10		$16\frac{1}{2}$	25,935	71,26	
$17\frac{1}{2}$	19,212	22,48	*	$17\frac{1}{2}$	28,508	51,71	
$18\frac{1}{2}$	21,391	05,86	*	$18\frac{1}{2}$	31,218	31,15	*
$19\frac{1}{2}$	23,696	27588,30		$19\frac{1}{2}$	34,045	09,73	
$20\frac{1}{2}$	26,137	69,73		$20\frac{1}{2}$	37,003	27487,36	
$21\frac{1}{2}$	28,716	50,13		$21\frac{1}{2}$	40,132	63,73	
$22\frac{1}{2}$	31,464	29,29	*	$22\frac{1}{2}$	43,378	39,26	
$23\frac{1}{2}$	34,286	07,91	*	$23\frac{1}{2}$	46,764	13,64	
$24\frac{1}{2}$	37,253	27485,47		$24\frac{1}{2}$	50,287	27387,33	*
$25\frac{1}{2}$	40,392	61,77	*	$25\frac{1}{2}$	53,972	59,71	*d* *
$26\frac{1}{2}$	43,635	37,33	*	$26\frac{1}{2}$	57,764	31,35	
$27\frac{1}{2}$	47,047	11,66		$27\frac{1}{2}$	61,706	01,93	*d*
$28\frac{1}{2}$	50,580	27385,13		$28\frac{1}{2}$	65,814	27271,33	*d* *
$29\frac{1}{2}$	54,256	57,59					
$30\frac{1}{2}$	58,071	29,06					
$31\frac{1}{2}$	62,034	27299,48					
$32\frac{1}{2}$	66,130	68,98					

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
			$8 \to 0$. $\Pi_{3/2} \to \Sigma$.				
$\frac{1}{2}$	3601,827	27755,80	*d*				
$1\frac{1}{2}$	01,388	59,18	*d*				
$2\frac{1}{2}$	01,080	61,56		$2\frac{1}{2}$	3604,898	27732,15	*
$3\frac{1}{2}$	00,943	62,61	*	$3\frac{1}{2}$	06,028	23,46	*d*
$4\frac{1}{2}$	00,875	63,14	Kante *	$4\frac{1}{2}$	07,215	14,34	
$5\frac{1}{2}$	00,943	62,61	*	$5\frac{1}{2}$	08,579	03,86	*
$6\frac{1}{2}$	01,169	60,87		$6\frac{1}{2}$	10,103	27692,17	*d* *
$7\frac{1}{2}$	01,487	58,42		$7\frac{1}{2}$	11,700	79,90	*
$8\frac{1}{2}$	01,980	54,62		$8\frac{1}{2}$	13,474	66,34	* *d*
$9\frac{1}{2}$	02,607	49,79	*d* *	$9\frac{1}{2}$	15,254	52,72	*
$10\frac{1}{2}$	03,332	44,21	*	$10\frac{1}{2}$	17,326	36,88	*
$11\frac{1}{2}$	04,190	37,60		$11\frac{1}{2}$	19,416	20,92	*d*
$12\frac{1}{2}$	05,202	29,82		$12\frac{1}{2}$	21,805	02,70	*

R_2-Zweig			Bemerkungen	P_1-Zweig			Bemerkungen
J	λ	ν		J	λ	ν	
13½	3606,313	27721,25		13½	3624,223	27584,28	d
14½	07,581	11,53	•	14½	26,748	65,08	
15½	08,951	01,01	•	15½	29,441	44,63	
16½	10,490	27689,20	d	16½	32,266	23,21	
17½	12,158	76,42		17½	35,214	00,89	•
18½	13,938	62,79		18½	38,312	27477,47	•
19½	15,869	48,01	•	19½	41,560	52,96	
20½	17,924	32,21	•	20½	44,924	27,63	
21½	20,101	15,69		21½	48,444	01,17	
22½	22,425	27597,98		22½	52,083	27373,86	
23½	24,884	79,25		23½	55,982	44,67	
24½	27,477	59,54		24½	59,793	16,20	
25½	30,205	38,83		25½	63,874	27285,77	
26½	33,078	17,06	•				
27½	36,061	27494,48					
28½	39,188	70,86					
29½	42,461	46,17					
30½	45,889	20,37	•				
31½	49,424	27393,81	•				
32½	53,106	66,20					
33½	56,961	37,36	•				
34½	60,915	07,83					
35½	65,031	27277,16					

Tabelle 7. Kombinationsdifferenzen des Anfangszustands.

J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
		$5 \rightarrow 0$. $\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.			
½	4,76	4,69	4,73	4,66	— 0,07
1½	7,74	7,77	7,75	7,82	0,07
2½	10,85	10,84	10,84	11,02	0,18
3½	13,75	13,90	13,82	14,08	0,26
4½	16,93	17,04	16,98	17,17	0,19
5½	20,16	20,11	20,13	20,30	0,17
6½	23,24	23,43	23,34	23,49	0,15
7½	26,40	26,36	26,38	26,55	0,17
8½	29,51	29,47	29,49	29,68	0,19
9½	32,61	32,56	32,58	32,76	0,18
10½	35,56	35,63	35,59	35,87	0,28
11½	38,42	38,75	38,59	38,99	0,40
12½	41,84	41,86	41,85	42,13	0,28
13½	44,92	44,95	44,93	45,25	0,32
14½	48,03	47,93	47,98	48,32	0,34
15½	51,26	51,05	51,15	51,39	0,24
16½	54,14	54,16	54,15	54,53	0,38
17½	57,34	57,17	57,25	57,53	0,28
18½	60,49	60,32	60,40	60,58	0,18
19½	63,50	63,38	63,44	63,64	0,20
20½	66,47	66,03	66,25	66,79	0,54
21½	69,57	69,47	69,52	69,89	0,37
22½	72,58	72,46	72,52	73,00	0,48
23½	75,62	75,47	75,55	76,02	0,57

J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
$24\frac{1}{2}$	78,74	78,59	78,66	79,21	0,55
$25\frac{1}{2}$	81,79	81,46	81,62	82,09	0,47
$26\frac{1}{2}$	84,81	84,74	84,77	85,16	0,39
$27\frac{1}{2}$	87,90	87,72	87,81	88,19	0,38
$28\frac{1}{2}$	90,84	90,73	90,79	91,23	0,44
$29\frac{1}{2}$	93,92	93,68	93,80	94,35	0,55
$30\frac{1}{2}$	96,98	96,72	96,85	97,41	0,56
$31\frac{1}{2}$	100,03			100,32	0,29
$32\frac{1}{2}$				103,22	
$33\frac{1}{2}$				106,33	
$34\frac{1}{2}$				109,38	
$35\frac{1}{2}$				112,29	
		$5 \rightarrow 0$.	$\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.		
$1\frac{1}{2}$	7,47	7,73	7,60	7,54	— 0,06
$2\frac{1}{2}$	10,58	10,65	10,61	10,62	0,01
$3\frac{1}{2}$	13,67	13,74	13,70	13,67	— 0,03
$4\frac{1}{2}$	16,44	16,68	16,56	16,73	0,17
$5\frac{1}{2}$	19,70	19,59	19,65	19,71	0,06
$6\frac{1}{2}$	22,80	22,75	22,77	22,81	0,04
$7\frac{1}{2}$	25,85	25,82	25,83	25,81	— 0,02
$8\frac{1}{2}$	28,83	28,86	28,84	28,82	— 0,02
$9\frac{1}{2}$	31,88	31,87	31,87	31,87	0,00
$10\frac{1}{2}$	34,92	35,00	34,96	34,96	0,00
$11\frac{1}{2}$	37,89	37,98	37,94	37,99	0,05
$12\frac{1}{2}$	40,94	41,00	40,97	40,97	0,00
$13\frac{1}{2}$	43,92	44,13	44,02	44,06	0,04
$14\frac{1}{2}$	47,04	47,03	47,04	47,07	0,03
$15\frac{1}{2}$	49,97	50,20	50,08	50,11	0,03
$16\frac{1}{2}$	53,10	53,13	53,12	53,19	0,07
$17\frac{1}{2}$	56,07	56,14	56,10	56,15	0,05
$18\frac{1}{2}$	59,09	59,12	59,10	59,15	0,05
$19\frac{1}{2}$	62,08	62,24	62,16	62,15	— 0,01
$20\frac{1}{2}$	65,09	65,14	65,12	65,27	0,15
$21\frac{1}{2}$	68,11	68,17	68,14	68,30	0,16
$22\frac{1}{2}$	71,09	71,21	71,15	71,30	0,15
$23\frac{1}{2}$	74,06	74,20	74,13	74,33	0,20
$24\frac{1}{2}$	77,04	77,18	77,11	77,36	0,25
$25\frac{1}{2}$	80,09	80,20	80,15	80,46	0,31
$26\frac{1}{2}$	83,02	83,09	83,05	83,35	0,30
$27\frac{1}{2}$		86,19		86,37	0,18
$28\frac{1}{2}$		89,21		89,46	0,25
$29\frac{1}{2}$		92,17		92,49	0,32
$30\frac{1}{2}$		94,96		95,52	0,56
$31\frac{1}{2}$		98,33			
$32\frac{1}{2}$		101,10			
$33\frac{1}{2}$		104,08			
$34\frac{1}{2}$		107,99			
		$6 \rightarrow 0$.	$\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.		
$\frac{1}{2}$		4,59		4,58	— 0,01
$1\frac{1}{2}$	7,83	7,75	7,79	7,70	— 0,09
$2\frac{1}{2}$	10,75	10,64	10,70	10,68	— 0,02
$3\frac{1}{2}$	13,88	13,80	13,84	13,90	0,06
$4\frac{1}{2}$	16,89	17,16	17,02	16,91	— 0,11

J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
$5\frac{1}{2}$	19,88	19,91	19,89	20,04	0,15
$6\frac{1}{2}$	22,99	23,06	23,03	23,18	0,15
$7\frac{1}{2}$	25,91	26,06	25,98	26,23	0,25
$8\frac{1}{2}$	29,12	29,17	29,14	29,29	0,15
$9\frac{1}{2}$	32,15	32,16	32.15	32,34	0,19
$10\frac{1}{2}$	35,27	35,24	35.26	35,46	0,20
$11\frac{1}{2}$	38,32	38,27	38.30	38,50	0,20
$12\frac{1}{2}$	41,34	41,20	41,27	41,58	0,31
$13\frac{1}{2}$	44,16	44,38	44.42	44,59	0,17
$14\frac{1}{2}$	47,25	47,43	47,34	47,55	0,21
$15\frac{1}{2}$	50,50	50,50	50,50	50.72	0.22
$16\frac{1}{2}$	53,52	53,46	53,49	53,79	0,30
$17\frac{1}{2}$	56,56	56,69	56,62	56,83	0,21
$18\frac{1}{2}$	59,61	59,55	59,58	59,86	0,28
$19\frac{1}{2}$	62,60	62,56	62,58	62,91	0,33
$20\frac{1}{2}$	65,65	65,55	65,60	65,93	0.33
$21\frac{1}{2}$	68,68	68,64	68,66	69,00	0,34
$22\frac{1}{2}$	71.77	71,61	71,69	72,20	0,51
$23\frac{1}{2}$	74.79			75,98	0,19
$24\frac{1}{2}$	77,78			78,07	0,29
$25\frac{1}{2}$	80,77			81,09	0,32
$26\frac{1}{2}$	84,04			84,11	0,07
$27\frac{1}{2}$	86,80			86,90	0,10
$28\frac{1}{2}$	89,79			90,04	0,25
$29\frac{1}{2}$	92,77			93,01	0,24
$30\frac{1}{2}$	95,77			95,95	0,18
$31\frac{1}{2}$	98,72			98,94	0,22
$32\frac{1}{2}$	101,77			102.13	0,36
$33\frac{1}{2}$	104.68			104,84	0,16
$34\frac{1}{2}$	107,78			107,89	0,11
$35\frac{1}{2}$				110,68	
$36\frac{1}{2}$				113,74	
$37\frac{1}{2}$				116.75	
$38\frac{1}{2}$				119,66	
		$6 \rightarrow 0$.	$\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.		
$1\frac{1}{2}$	7,40	7,50	7,45	7,54	0,09
$2\frac{1}{2}$	10,49	10,48	10,48	10,52	0,04
$3\frac{1}{2}$	13,17	13,50	13,33	13,50	0,17
$4\frac{1}{2}$	16,91	16,45	16,68	16,45	— 0,23
$5\frac{1}{2}$	19,55	19,50	19,52	19 50	— 0,02
$6\frac{1}{2}$	22,57	22,41	22,49	22,49	0,00
$7\frac{1}{2}$	25,47	25,52	25,50	25,45	— 0,05
$8\frac{1}{2}$	28.40	28,52	28,46	28,51	0,05
$9\frac{1}{2}$	31,47	31,46	31,47	31,48	0,01
$10\frac{1}{2}$	34,48	34,49	34,48	34,58	0,10
$11\frac{1}{2}$	37,41	37,49	37,45	37,49	0,04
$12\frac{1}{2}$	40,38	40,58	40,48	40,50	0,62
$13\frac{1}{2}$	43,48	43,51	43,50	43,43	— 0,07
$14\frac{1}{2}$	46,37	46,52	46,44	46,49	0,05
$15\frac{1}{2}$	49,38	49,45	49,41	49,51	0,10
$16\frac{1}{2}$	52,40	52,44	52,42	52,44	0,02
$17\frac{1}{2}$	55,42	55,50	55,46	55,49	0,03
$18\frac{1}{2}$	58,40	58,36	58,38	58,41	0,03
$19\frac{1}{2}$	61,32	61,44	61,38	61,39	0,01

J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
$20\frac{1}{2}$	64,55	64,41	64,48	64,43	— 0,05
$21\frac{1}{2}$	67,61	67,40	67,50	67,16	— 0,34
$22\frac{1}{2}$	69,98	70,32	70,15	70,32	0,17
$23\frac{1}{2}$	73,17	73,57	73,37	73,55	0,18
$24\frac{1}{2}$	76,10	76,23	76,17	76,36	0,19
$25\frac{1}{2}$	79,08	79,23	79,15	79,33	0,18
$26\frac{1}{2}$	82,01	82,18	82,09	82,32	0,23
$27\frac{1}{2}$	84,79	85,13	84,96	85,27	0,31
$28\frac{1}{2}$	88,02	87,94	87,98	88,30	0,32
$29\frac{1}{2}$	91,50	91,14	91,32	91,20	— 0,12
$30\frac{1}{2}$		93,88		94,18	0,30
$31\frac{1}{2}$		97,08			
$32\frac{1}{2}$		99,80			
$33\frac{1}{2}$		102,73			
$34\frac{1}{2}$		105,60			
$35\frac{1}{2}$		108,56			
$36\frac{1}{2}$		111,52			
$37\frac{1}{2}$		114,40			
		$7 \rightarrow 0$. $\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.			
$\frac{1}{2}$	4,46			4,51	— 0,05
$1\frac{1}{2}$	7,61	7,63	7,62	7,77	0,15
$2\frac{1}{2}$	10,57	10,33	10,45	10,65	0,20
$3\frac{1}{2}$	13,62	13,77	13,70	13,72	0,02
$4\frac{1}{2}$	16,52	16,64	16,58	16,76	0,18
$5\frac{1}{2}$	19,64	19,61	19,62	19,74	0,12
$6\frac{1}{2}$	22,68	22,64	22,66	22,79	0,13
$7\frac{1}{2}$	25,73	25,69	25,71	25,88	0,17
$8\frac{1}{2}$	28,71	28,75	28,73	28,87	0,14
$9\frac{1}{2}$	31,77	31,77	31,77	31,93	0,16
$10\frac{1}{2}$	34,78	34,60	34,69	34,93	0,24
$11\frac{1}{2}$	37,82	37,79	37,80	37,96	0,04
$12\frac{1}{2}$	40,83	40,81	40,82	40,98	0,16
$13\frac{1}{2}$	43,71	43,84	43,78	43,99	0,21
$14\frac{1}{2}$	46,68	46,96	46,82	47,09	0,27
$15\frac{1}{2}$	49,88	49,82	49,85	50,08	0,23
$16\frac{1}{2}$	52,97	52,83	52,90	53,07	0,17
$17\frac{1}{2}$	55,89	55,90	55,89	55,93	0,04
$18\frac{1}{2}$	58,91	58,86	58,88	59,14	0,26
$19\frac{1}{2}$	61,71	61,71	61,71	61,91	0,20
$20\frac{1}{2}$	64,88	64,97	64,92	65,14	0,22
$21\frac{1}{2}$	67,89	67,86	67,88	68,27	0,39
$22\frac{1}{2}$	70,85	70,48	70,66	71,01	0,35
$23\frac{1}{2}$	73,86	73,75	73,80	74,03	0,23
$24\frac{1}{2}$	76,81	76,64	76,72	77,01	0,29
$25\frac{1}{2}$	79,77	79,73	79,75	79,93	0,18
$26\frac{1}{2}$	82,79			82,99	0,20
$27\frac{1}{2}$	85,66			85,87	0,21
$28\frac{1}{2}$	88,64			88,92	0,28
$29\frac{1}{2}$	91,56			91,77	0,21
$30\frac{1}{2}$				94,89	
$31\frac{1}{2}$				98,14	
$32\frac{1}{2}$				100,63	
$33\frac{1}{2}$				103,56	

J	$Q_1(J+1)$ $-P_1(J+1)$	$R_2(J)-Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1)$ $-Q_1(J)$	Δ
		$7 \rightarrow 0$. $\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.			
$1\frac{1}{2}$	7,62	7,55	7,58	7,06	— 0,52
$2\frac{1}{2}$	10,52	10,68	10,60	10,19	— 0,41
$3\frac{1}{2}$	13,31	13,35	13,33	13,20	— 0,13
$4\frac{1}{2}$	16,19	16,32	16,25	16,39	0,14
$5\frac{1}{2}$	19,34	19,12	19,23	19,46	0,23
$6\frac{1}{2}$	22,12	22,15	22,13	22,30	0,17
$7\frac{1}{2}$	25,16	25,15	25,16	25,30	0,14
$8\frac{1}{2}$	27,98	28,09	28,04	28,16	0,12
$9\frac{1}{2}$	31,11	31,12	31,11	31,16	0,05
$10\frac{1}{2}$	34,06	34,07	34,06	34,06	0,00
$11\frac{1}{2}$	37,05	37,03	37,04	37,05	0,01
$12\frac{1}{2}$	39,97	39,95	39,96	39,96	0,00
$13\frac{1}{2}$	42,61	42,97	42,79	42,88	0,09
$14\frac{1}{2}$	45,84	45,93	45,89	45,91	0,02
$15\frac{1}{2}$	48,84	48,86	48,85	48,88	0,03
$16\frac{1}{2}$	51,79	51,81	51,80	51,62	— 0,18
$17\frac{1}{2}$	54,69	54,91	54,80	54,78	— 0,02
$18\frac{1}{2}$	57,62	57,71	57,67	57,70	0,03
$19\frac{1}{2}$	60,53	60,70	60,61	60,67	0,06
$20\frac{1}{2}$	63,40	63,60	63,50	63,63	0,13
$21\frac{1}{2}$	66,40	66,48	66,44	66,63	0,19
$22\frac{1}{2}$	69,33	69,42	69,37	69,54	0,17
$23\frac{1}{2}$	72,03	72,35	72,19	72,51	0,32
$24\frac{1}{2}$	74,88	75,26	75,07	75,55	0,48
$25\frac{1}{2}$		78,30		78,39	0,09
$26\frac{1}{2}$		81,10		81,39	0,29
$27\frac{1}{2}$		84,01		84,31	0,30
$28\frac{1}{2}$		86,85		87,21	0,36
$29\frac{1}{2}$		89,71			
$30\frac{1}{2}$		92,46			
		$8 \rightarrow 0$. $\Pi_{1/2} \rightarrow \Sigma$.			
$\frac{1}{2}$	4,08	4,18	4,13		
$1\frac{1}{2}$	7,34	7,49	7,41		
$2\frac{1}{2}$	10,17	10,34	10,25		
$3\frac{1}{2}$	13,05	13,22	13,09		
$4\frac{1}{2}$	15,98	15,81	15,90		
$5\frac{1}{2}$	18,82	18,89	18,85		
$6\frac{1}{2}$	21,70	21,64	21,67		
$7\frac{1}{2}$	24,50	24,57	24,53		
$8\frac{1}{2}$	27,15	27,12	27,14		
$9\frac{1}{2}$	29,80	29,88	29,84		
$10\frac{1}{2}$	32,26	32,23	32,24		
$11\frac{1}{2}$	34,42	34,36	34,39		
$11\frac{1}{2}$		65,12	65,12		
$12\frac{1}{2}$	36,10	36,05	36,08		
$12\frac{1}{2}$		63,30	63,30		
$13\frac{1}{2}$	37,08	37,00	37,04		
$13\frac{1}{2}$		61,76	61,76		
$14\frac{1}{2}$	37,12	37,07	37,10		
$14\frac{1}{2}$		61,28	61,28		
$15\frac{1}{2}$	35,69	35,56	35,62		
$15\frac{1}{2}$	61,58	61,42	61,50		
$16\frac{1}{2}$		33,20	33,20		
$16\frac{1}{2}$	63,07	62,90	62,98		

J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_2(J)$	Δ
$17\frac{1}{2}$	65,31	29,69	29,69		
$17\frac{1}{2}$		65,27	65,29		
$18\frac{1}{2}$	30,56		30,56		
$18\frac{1}{2}$	68,24	68,27	68,26		
$19\frac{1}{2}$	39,62		39,62		
$19\frac{1}{2}$	71,81	71,78	71,80		
$20\frac{1}{2}$	46,97		46,97		
$20\frac{1}{2}$	76,41	76,21	76,31		
$21\frac{1}{2}$	53,82		53,82		
$21\frac{1}{2}$	81,83	81,56	81,69		
$22\frac{1}{2}$	60,24	59,99	60,12		
$22\frac{1}{2}$	88,69		88,69		
$23\frac{1}{2}$	65,23	65,33	65,28		
$23\frac{1}{2}$	96,33		96,33		
$24\frac{1}{2}$	70,19	70,01	70,10		
$24\frac{1}{2}$	107,34		107,34		
$25\frac{1}{2}$	74,32	74,07	74,19		
$25\frac{1}{2}$	119,93		119,93		
$26\frac{1}{2}$	78,23	77,86	78,05		
$26\frac{1}{2}$	137,72		137,72		
$27\frac{1}{2}$	81,65	81,63	81,64		
$28\frac{1}{2}$	84,97	84,87	84,92		
$29\frac{1}{2}$	88,38		88,38		
		$8 \rightarrow 0$.	$\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma$.		
$1\frac{1}{2}$	7,24	7,34	7,29	7,03	— 0,26
$2\frac{1}{2}$	10,49	10,32	10,40	10,40	0,00
$3\frac{1}{2}$	12,95	12,82	12,89	13,21	0,32
$4\frac{1}{2}$	16,09	15,98	16,04	16,32	0,28
$5\frac{1}{2}$	19,36	19,00	19,18	19,05	— 0,13
$6\frac{1}{2}$	21,80	21,87	21,83	21,81	— 0,02
$7\frac{1}{2}$	25,07	25,08	25,08	25,19	0,11
$8\frac{1}{2}$	27,21	27,73	27,47	27,93	0,46
$9\frac{1}{2}$	30,55	30,46	30,50	30,73	0,23
$10\frac{1}{2}$	33,96	33,55	33,75	33,58	— 0,17
$11\frac{1}{2}$	36,67	36,59	36,63	36,62	— 0,01
$12\frac{1}{2}$	39,50	39,32	39,41	39,52	0,11
$13\frac{1}{2}$	42,15	42,36	42,25	42,56	0,31
$14\frac{1}{2}$	45,11	45,19	45,15	45,49	0,34
$15\frac{1}{2}$	48,05	48,29	48,17	48,36	0,19
$16\frac{1}{2}$	50,82	51,10	50,96	51,22	0,26
$17\frac{1}{2}$	53,68	53,94	53,81	54,15	0,34
$18\frac{1}{2}$	56,77	56,93	56,85	57,15	0,30
$19\frac{1}{2}$	59,73	59,71	59,72	60,00	0,28
$20\frac{1}{2}$	62,56	62,49	62,53	62,77	0,24
$21\frac{1}{2}$	65,40	65,56	65,48	65,56	0,08
$22\frac{1}{2}$	68,97	68,89	68,93	68,65	— 0,28
$23\frac{1}{2}$	71,13	71,34	71,24	71,83	0,57
$24\frac{1}{2}$	73,94	74,07	74,00	74,44	0,44
$25\frac{1}{2}$		77,06		77,62	0,56
$26\frac{1}{2}$		79,73		80,31	0,58
$27\frac{1}{2}$		82,82		83,20	0,38
$28\frac{1}{2}$		85,73		82,26	0,43
$29\frac{1}{2}$		88,58			
$30\frac{1}{2}$		91,31			
$31\frac{1}{2}$		94,33			
$32\frac{1}{2}$		97,22			

Tabelle 8. Kombinationsdifferenzen des Endzustands.

J	$R_2(J-1)-Q_1(J)\,[=P_2(J+1)]$								$Q_2(J-1)\,[=R_1(J-2)]-P_1(J)$							
	$\pi_{1/2}\to\Sigma$				$\pi_{3/2}\to\Sigma$				$\pi_{1/2}\to\Sigma$				$\pi_{3/2}\to\Sigma$			
	5→0	6→0	7→0	8→0	5→0	6→0	7→0	8→0	5→0	6→0	7→0	8→0	5→0	6→0	7→0	8→0
½																
1½	11,67	11,67	11,86	11,75	11,79	11,79	11,47	11,69	11,74			11,65				
2½	19,63	19,57	19,63	19,45	19,65	19,65	19,46	19,79	19,00	19,65	19,61	19,29	19,39	19,55	19,53	19,69
3½	27,52	27,53	27,42	27,60	27,49	27,54	27,67	27,61	27,53	27,64	27,66	27,43	27,41	27,55	27,51	27,78
4½	35,38	35,31	35,52	35,44	35,42	35,34	35,51	35,32	35,23	35,39	35,37	35,27	35,36	35,00	35,47	35,45
5½	43,21		43,23	43,13	43,13	43,16	43,47	43,19	43,10	43,27	43,11	43,30	42,89	43,62	43,34	43,30
6½	51,03		51,03	51,06	50,94	51,14	51,08	51,08	51,08	51,07	51,06	50,99	51,05	51,09	51,30	51,44
7½	59,09	59,01	58,90	58,98	58,90	58,82	58,88	59,63	58,90	58,96	58,94	59,04	58,96	58,98	58,85	59,10
8½	66,80	66,84	66,74	66,82	66,79	66,81	66,79	67,02	66,84	66,68	66,78	66,75	66,82	66,76	66,80	67,00
9½	74,60	74,73	74,68	74,54	74,67	74,59	74,77	74,69	74,66	74,67	74,64	74,57	74,64	74,47	74,66	74,17
10½	82,50	82,54	82,50	82.48	82,48	82,44	82,56	82,36	82,55	82,53	82,50	82,40	82,48	82,45	82,55	82,45
11½	90,36	90,37	90,14	90,39	90,37	90,35	90,35	90,33	90,29	90,39	90,32	90,42	90,28	90,34	90,34	90,74
12½	98,18	98,20	98,13	98,16	98,25	98,20	98,18	98,23	97,86	98,25	98,16	98,22	98,15	98,11	98,20	98,31
13½	106,02	105,92	106,00	106,01	106,05	106,11	106,01	106,04	106,00	106,06	106,02	106,06	105,98	105,91	106,03	106,22
14½	113,88	113,86	113,94	113,86	113,89	113,89	113,93	114.02	113.85	113,94	113,81	113,94	113,68	113,86	113,57	113,81
15½	121,58	121,65	121,84	121,75	121,67	121,72	121,73	121,79	121,70	121,48	121,56	121,80	121,68	121,57	121,64	121,71
16½	129,46	129,45	129,49	129,43	129,67	129,64	129,50	129,75	129,68	129,45	129,55	129,56	129,44	129,46	129,48	129,50
17½	137,32	137,29	137,22	137 32	137,39	137,36	137.38	137,49	137,31	137 35	137,36	137,49	137,36	137,33	137,36	137,21
18½	145,02	145,31	145,19	145,19	145,18	145.20	145,18	145,27	145,20	145,18	145,18	145,23	145,11	145,13	145,96	145,01
19½	152,80	152,93	152,91	152,94	152,84	152,92	153,06	153,06	152,97	152,98	152,96	152,91	152,92	152,96	152,97	152,90
20½	160,73	160,72	160,90	160 76	160,81	160,81	160,91	160.65	160,85	160,75	160,90	160,79	160,66	160,69	160,74	160,77
21½	168,12	168.54	168,58	168,46	168,57	168.33	168,71	168,48	168.56	168,64	168,49	168,66	168,53	168,47	168,51	168,56
22½	176,29	176,31	176,33	176.18	176,38	176,35	176,41	176,43	176,39	176,37	176,36	176,45	176,32	176,57	176,33	176,27
23½	184,04	184,07	184,04	184,11	184,16	184,34	184,20	184,34	184,16	184.23	184,11	184,36	184,05	184,00	184,11	184,62
24½	191,85		191,89	192,01	191,96	192,28	192,11	191,92	192,00	192,21	192,00	191,91	191,81	191,86	191,79	191,71
25½	199,57		199,63	199,65	199,76	199,75	199,79	199,83	199,72	199,74	199,80	199,83	199,62	199,63	199,41	199,70
26½	207.26		207,50	207,39	207.48	107,52	207,67	207,48	207,59	207,58	207,54	207,64	207.37	207,37		
27½	215,16			215,05	215,26	215,30	215.28	215,14	215,23	215,40	215 30	215,42	215,20	215,14		
28½				223,00	223,10	223,05	222,99	223,15	223,04	223,09	223,13	223,02		222,71		
29½				230,61	230,86	230,63			230,78	230,86	230,77	230,71		230,70		
30½					238,63	238,69			238.54	238,53	238,48	238,40		239,05		
									246,26	246,21						
									254,12	253 91						
										261,62						
										269 40						
										277,07						

Tabelle 9. Konstanten der II-Zustände.

	A'	$B_{II_{1/2}}$	$D_{II_{1/2}}$	$B_{II_{3/2}}$	$D_{II_{3/2}}$
$v' = 5$	124,9	1,555		1,517	
$v' = 6$	124,8	1,536	im Mittel	1,499	im Mittel
$v' = 7$	124,7	1,518	$-7{,}0 \cdot 10^{-6}$	1,481	$-4{,}4 \cdot 10^{-6}$
$v' = 8$	(124,6)	(1,500)		1,466	

Tabelle 10. Störung in $8 \to 0$. $\Pi_{1/2} \to \Sigma$.

$Q_2 R_1$-Zweig				$Q_1 P_2$-Zweig			
J	berechnet	gemessen	Δ	J	berechnet	gemessen	Δ
$1\frac{1}{2}$	27876,64	27878,58	+ 1.94	$1\frac{1}{2}$	27868,57	27871,01	+ 2,45
$2\frac{1}{2}$	76,25	78,58	+ 2,13	$2\frac{1}{2}$	64,29	66,63	+ 2,34
$3\frac{1}{2}$	75,01	77,37	+ 2,36	$3\frac{1}{2}$	59,09	61,32	+ 2,29
$4\frac{1}{2}$	72,79	75,44	+ 2.65	$4\frac{1}{2}$	52,94	55,15	+ 2,21
$5\frac{1}{2}$	69,58	72,36	+ 2,78	$5\frac{1}{2}$	45,87	48,12	+ 2,25
$6\frac{1}{2}$	65,46	68,55	+ 3,09	$6\frac{1}{2}$	37,76	40,19	+ 2,43
$7\frac{1}{2}$	60,49	63,62	+ 3,13	$7\frac{1}{2}$	28,81	31,21	+ 2.40
$8\frac{1}{2}$	54,48	58,03	+ 3.55	$8\frac{1}{2}$	18,90	21,37	+ 2,47
$9\frac{1}{2}$	47,61	51,56	+ 3,95	$9\frac{1}{2}$	08,04	10,61	+ 2,57
$10\frac{1}{2}$	39,68	44,47	+ 4,79	$10\frac{1}{2}$	27796,27	27799,00	+ 2,73
$11\frac{1}{2}$	30,87	36,65	+ 5,78	$11\frac{1}{2}$	83,53	86,31	+ 2,78
		05,89	—25,08	$12\frac{1}{2}$	69,88	72,85	+ 2,97
$12\frac{1}{2}$	21,11	28,38	+ 7,27	$13\frac{1}{2}$	55,26	58,42	+ 3,16
		01,13	—19,98	$14\frac{1}{2}$	39,72	43,14	+ 3,42
$13\frac{1}{2}$	10,43	20,00	+ 9,57	$15\frac{1}{2}$	23.24	26,89	+ 3,65
		27795,24	—15,19	$16\frac{1}{2}$	05,84	10.00	+ 4,16
$14\frac{1}{2}$	27798,79	27811,57	+12,78	$17\frac{1}{2}$	27687,46	27692,17	+ 4,71
		27787,36	—11,43	$18\frac{1}{2}$	68,16	73,60	+ 5,44
$15\frac{1}{2}$	86,24	27803,87	+17,63	$19\frac{1}{2}$	47,91	54,33	+ 6,42
		27778,01	— 8,23			16,65	—31,26
$16\frac{1}{2}$	72,74	96,29	+23,55	$20\frac{1}{2}$	26,70	34,48	+ 7,78
		66,59	— 6,15			02,29	—24,51
$17\frac{1}{2}$	58,27	89,10	+30,83	$21\frac{1}{2}$	04,55	14,40	+ 9,85
		53,52	— 4,75			27584,96	—19,59
$18\frac{1}{2}$	42,87	39,00	— 3,87	$22\frac{1}{2}$	27581,44	94,15	+12,71
$19\frac{1}{2}$	26,51	23,46	— 3,05			66,14	—15,30
$20\frac{1}{2}$	09,22	06,65	— 2,57	$23\frac{1}{2}$	57,38	74.16	+16,78
$21\frac{1}{2}$	27690,96	27688,77	— 2,19			45,71	—11,67
$22\frac{1}{2}$	71,75	69.83	— 1,92	$24\frac{1}{2}$	32,36	54,31	+21,95
$23\frac{1}{2}$	51,60	49,89	— 1,71			23,21	— 9,15
$24\frac{1}{2}$	30,50	29,10	— 1.40	$25\frac{1}{2}$	06,36	36,61	+30,25
$25\frac{1}{2}$	08,45	07.23	— 1,22			27499,46	— 6,90
$26\frac{1}{2}$	27585,47	27584,28	— 1,16	$26\frac{1}{2}$	27479,48	27519,52	+40,04
$27\frac{1}{2}$	61,44	60,37	— 1,07			27473,91	— 5,57
$28\frac{1}{2}$	36,14	35,52	— 0,92	$27\frac{1}{2}$	51,54	27506,58	+55,04
$29\frac{1}{2}$	10,46	09,73	— 0,73			27447,09	— 4,45
$30\frac{1}{2}$	27483,50	27483,29	— 0,30	$28\frac{1}{2}$	22,69	19,00	— 3,69
				$29\frac{1}{2}$	27392,89	27389.78	— 3,71
				$30\frac{1}{2}$	62,14	59,71	— 2,43

Die hier beobachtete Störung ist vom selben Typus, wie sie von Ittmann[1]) theoretisch behandelt wurde, nämlich die gegenseitige Störung eines Π- und eines Σ-Zustandes. Eine derartige Störung wurde von Rosenthal und Jenkins[2]) in den Π- und Σ-Zuständen von CN und von uns[3]) in dem angeregten Σ-Zustand des N_2^+-Moleküls beobachtet. Die hier mit-

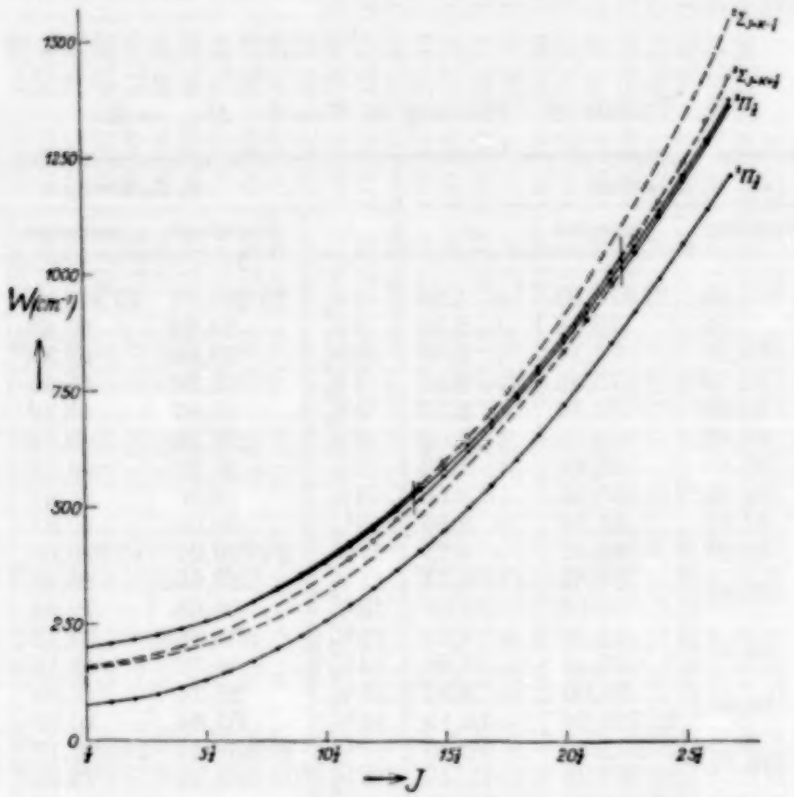


Fig. 4. Die einander störenden $^2\Sigma$- und $^2\Pi$-Niveaus im Anfangszustand der $\Pi \rightarrow \Sigma$-Bande $8 \rightarrow 0$. Nach rechts stehen die Quantenzahlen J, nach oben die Energien der Π- bzw. Σ-Zustände. Die Kurven der Π-Niveaus sind ausgezogen, diejenigen der Σ-Niveaus gestrichelt. Die Λ-Verdopplung des $\Pi_{3/2}$-Zustands ist zu gering, um in der Figur angegeben werden zu können.

geteilte in dem Π-Zustand von CO^+ liefert für die letztgenannte Störung eine gute Ergänzung. Wir kommen für diese zu der folgenden Darstellung der einander störenden Niveaus (Fig. 4). Die Richtung, in der die Niveaus einander überkreuzen, wird dadurch festgelegt, daß die einander störenden Niveaus einander „abstoßen" sollen. Bei $J = 14{,}5$ wird die eine Λ-Ver-

[1]) G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **71**, 616, 1931.

[2]) J. Rosenthal u. F. A. Jenkins, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 381, 1929, siehe auch F. A. Jenkins, Y. K. Roots and R. S. Mulliken, Phys. Rev. **39**, 16, 1932.

[3]) D. Coster u. H. H. Brons, ZS. f. Phys. **73**, 747, 1931.

dopplungskomponente der $\Pi_{1/2}$-Niveaus vom Σ-Niveau $J = K - \frac{1}{2}$ maximal gestört, bei $J = 22{,}5$ die andere vom Σ-Niveau $J = K + \frac{1}{2}$, während der $\Pi_{3/2}$-Zustand gar nicht gestört wird, so daß die störenden Σ-Niveaus für niedrigere J-Zahlen zwischen $\Pi_{1/2}$ und $\Pi_{3/2}$ verlaufen müssen. Dies und die Tatsache, daß die beiden Störungen in den Λ-Verdopplungskomponenten der $\Pi_{1/2}$ so weit auseinanderliegen, zeigt, daß die einander störenden Σ- und Π-Niveaus relativ wenig zueinander geneigt sind. Die Tatsache, daß in der Nähe der größten Störung statt der einen ungestörten Linie zwei gestörte auftreten, ist dadurch zu verstehen[1]), daß bei einer Störung eine Art Mischung der Wellenfunktionen der einander störenden Niveaus (hier Π- und Σ-Niveaus) auftritt, so daß ein sonst unwahrscheinlicher Übergang (hier der $\Sigma \to \Sigma$-Übergang, bei dem beide Σ-Zustände zu demselben Elektronenzustand gehören) mit genügender Intensität möglich wird.

Diese „überzähligen" Linien (die „Kreise" in der Fig. 4) ermöglichten es uns, die Σ-Energiekurven mit großer Genauigkeit in die Fig. 4 einzuzeichnen. Auf eine Eigentümlichkeit, die dabei ans Licht kam, möchten wir noch besonders die Aufmerksamkeit lenken. Für kleine J-Werte ist das $\Pi_{3/2}$-Niveau wahrscheinlich gar nicht gestört. Jedenfalls kann eine eventuelle Störung, wie dies aus einer Extrapolation der $5 \to 0$-, $6 \to 0$- und $7 \to 0$-Banden folgt, bei diesem Niveau höchstens einige zehntel Frequenzeinheiten betragen. Die beiden Λ-Verdopplungskomponenten des $\Pi_{1/2}$-Niveaus hingegen sind für kleine J-Werte über 2 Frequenzeinheiten verschoben. Aus der relativen Lage der Π- und Σ-Niveaus, wie in der Fig. 4 angegeben, würde man dies verschiedenartige Verhalten der $\Pi_{1/2}$- und $\Pi_{3/2}$-Niveaus zunächst nicht verstehen. Doch macht eine nähere Betrachtung der Störungsmatrixelemente auch dies verständlich. Für $J = 0$ nähert sich der eine Koeffizient (α) in diesen Matrixelementen der 1, der andere (β) der 0[2]), weiter nähern sich alle H^0-Werte für $J = 0$ der 0, mit Ausnahme von $H^0_{15} = b$, welches unabhängig von J ist. Für $J = 0$ bleiben also die in der Ittmannschen Terminologie genannten Matrixelemente H'_{26} und H'_{15} endlich, während die Elemente H'_{24} und H'_{13} sich der 0 nähern. Die ersten beiden sind für eine Störung in dem $\Pi_{1/2}$-, die zweiten für eine Störung in dem $\Pi_{3/2}$-Zustand maßgebend.

Es erhebt sich nun die Frage, zu welchem Elektronenzustand das störende Σ-Niveau gehört. Der Anfangszustand der $\Sigma \to \Sigma$-Bande (Niveau B der Fig. 1) kann dies nicht sein, da auch das niedrigste Schwin-

[1]) Siehe G. P. Ittmann, l. c.
[2]) Siehe G. P. Ittmann, l. c. S. 621.

gungsniveau dazu noch viel zu hoch liegt. Am wahrscheinlichsten ist uns, daß es der Endzustand dieser Bande ist (Zustand X der Fig. 1). Es läßt sich nun mit Hilfe der zwar nicht sehr genauen Nullinienformel der $\Sigma \rightarrow \Sigma$-Banden die Oszillationsquantenzahl des störenden Σ-Niveaus abschätzen. Wir finden etwa $v = 14$. Auch können wir aus der Lage der beiden Überschneidungspunkte der Σ- und Π-Niveaus (Fig. 4) den B_Σ-Wert berechnen. Wir finden dafür etwa $B_\Sigma = 1{,}7$, was auch mit der Oszillationsquantenzahl 14 nicht schlecht stimmt.

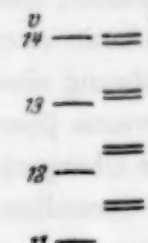


Fig. 5. Π- und Σ-Niveaus für verschiedene v-Werte.

Etwas befremdend wirkt zunächst, daß nicht auch Störungen in den anderen hier analysierten $\Pi \rightarrow \Sigma$-Banden beobachtet worden sind. Man könnte dazu bemerken, daß die Überschneidung der hier interessierenden Π- und Σ-Potentialkurven wahrscheinlich etwa bei $v_\Pi = 8$, $v_\Sigma = 14$ auftritt und daß diese Potentialkurven sich für niedrigere v-Werte ziemlich schnell voneinander entfernen, so daß für diese der Kernabstand schon sehr verschieden ausfallen muß. Bekanntlich ist etwa gleicher Kernabstand eine der Bedingungen dafür, daß eine merkbare Störung auftreten wird[1]). Überdies scheinen die Σ-Niveaus für niedrigere v-Werte als $v = 14$ und nicht zu hohe Rotationen zwischen den Π-Niveaus zu verlaufen, so daß eine Überschneidung erst bei sehr hohen J-Werten auftreten könnte. In der Tat scheint eine Störung bei der $\Pi_{3/2} \rightarrow \Sigma\,(7 \rightarrow 0)$-Bande für J-Werte größer als 30,5 vorzuliegen. Die relative Lage der Π- und Σ-Niveaus für verschiedene v-Werte wird in der Fig. 5 verdeutlicht. Die Σ-Niveaus sind aus den beobachteten Störungen der Π-Niveaus und weiter mit Hilfe der Nullinienformel der $\Sigma \rightarrow \Sigma$-Banden abgeschätzt.

Zum Schluß möchten wir Herrn Dr. R. de L. Kronig für eine aufklärende Diskussion einiger hier behandelten theoretischen Fragen unseren herzlichsten Dank sagen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

[1]) G. Herzberg, ZS. f. Phys. **61**, 604, 1930.

Über Photophorese von Silberpartikeln.

Von **A. Lustig** und **A. Söllner** in Wien.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1932.)

Es wird an einer Ehrenhaftschen Versuchsanordnung die Photophorese von Silberteilchen der Größenordnung 10^{-5} cm näher untersucht. Gleichzeitig wird die Fallgeschwindigkeit der Probekörper bei Atmosphärendruck und tieferen Drucken gemessen, um so auf Grund der Kármánschen Kurven die mechanische Gleichartigkeit der Partikeln zu prüfen. Es ergibt sich, daß Probekörper, die, mit Hilfe dieser Kurven beurteilt, weitestgehende mechanische Gleichartigkeit zeigen, sich photophoretisch völlig verschieden verhalten. Neben den lichtpositiven Partikeln, die an Zahl bei weitem überwiegen, gibt es auch lichtnegative Silberteilchen. Das Auftreten dieser negativen Probekörper ist insbesondere vom Standpunkt der Deutung der Photophorese als Radiometerwirkung schwer verständlich, da man sich bei der hohen Absorption des Silbers schwer vorstellen kann, daß der Probekörper auf der dem Licht abgewandten Seite heißer ist. — Bei den meisten Probekörpern ändert sich die Stärke der Photophorese mit der Zeit ganz wesentlich, während die Fallgeschwindigkeit innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert bleibt. Ein Teil der lichtnegativen Probekörper ändert auch die Richtung der Photophorese; diese Teilchen gehen im Verlauf einiger Stunden allmählich ins Lichtpositive über. Endlich treten noch Probekörper auf, die, wenigstens bei der hier verwendeten Lichtintensität, gar keine Photophorese zeigen.

Einleitung.

Im Jahre 1910 machte Ehrenhaft[1]) bei der Beobachtung von im elektrischen Lichtbogen zerstäubten submikroskopischen Teilchen von Edelmetallen, und zwar bei Gold, Silber und Platin von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} cm die Entdeckung, daß diese kleinen Metallteilchen, wenn sie bei ihrem freien Fall an die Stellen des intensiven Strahles gelangen, vom Lichte mitgeführt werden und, sobald sie den Lichtstrahl wieder verlassen haben, frei vertikal nach abwärts fallen.

In einer späteren Arbeit[2]) wird diese Erscheinung von Ehrenhaft „Photophorese" genannt, und zwar bezeichnet er diejenigen Teilchen, die sich vom Lichte wegbewegen, lichtpositiv und diejenigen, die sich zum Lichte bewegen, lichtnegativ.

In rascher Aufeinanderfolge wurden dann systematische Untersuchungen der Photophorese von Ehrenhaft und seinen Schülern durchgeführt. Ehrenhaft[3]) selbst untersuchte die photophoretischen Erscheinungen

---

[1]) F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **119**, 835, 1910.
[2]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **18**, 352, 1917.
[3]) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **81**, 56, 1918.

genauer an Silber und Schwefel, I. Parankiewicz[1]) an Schwefel und Selen. Silber war der typische Vertreter der positiven Photophorese, Schwefel der negativen, während bei Selen je nach der Dauer des Erhitzens der Substanz entweder lichtpositive oder lichtnegative Probekörper auftraten. Was die Abhängigkeit der Photophorese vom Gasdruck betrifft, so konnte anfangs eine solche nicht festgestellt werden; dies ist jedoch darauf zurückzuführen, daß die Messungen bei verschiedenen Drucken nicht an einem Probekörper vorgenommen werden konnten, sondern immer an verschiedenen, und zwar an einer größeren Anzahl gleichfarbiger. In den wenigen Fällen, wo ein und derselbe Probekörper bei verschiedenen Gasdrucken gemessen wurde, war das Druckintervall zu klein, um exakt die Druckabhängigkeit der Photophorese untersuchen zu können.

Das Ergebnis einer Arbeit von J. Mattauch[2]), der die Photophorese an Selen untersuchte, war folgendes: Er fand an Selen außer lichtpositiven und lichtnegativen Partikeln auch solche, die innerhalb weniger Minuten von der positiven Photophorese in die negative übergehen. Diese eigenartige Erscheinung wurde mit den verschiedenen Modifikationen des Selens erklärt. Beim Übergehen von einer Modifikation in die andere ändere das Selen auch die Richtung seiner Photophorese.

Mattauch[3]) war es auch, der als erster die Druckabhängigkeit der Photophorese an ein und demselben Probekörper bis zu einem Gasdruck von 20 mm Hg untersuchte, nachdem man bereits so weit war, daß man — ohne befürchten zu müssen, die Partikel zu verlieren — den Druck stufenweise variieren konnte. Auch diese Untersuchung nahm er an Selen vor und fand dabei, daß die photophoretische Kraft bei den meisten Probekörpern ein Maximum bei 300 bis 400 mm Hg besitzt.

Theoretisch suchte man die Photophorese auf zwei Arten zu erklären: Erstens mit dem Lichtdruck und zweitens als Radiometerwirkung[4]). Der Lichtdruck als direkte Umsetzung von elektromagnetischem Impuls in mechanischen Impuls kann nur eine positive Bewegung hervorrufen[5]). Mit Hilfe einer Radiometertheorie läßt sich sowohl die positive als auch die negative Photophorese ausdeuten. Hier wird die Bewegung durch die ungleichmäßige Erwärmung des Probekörpers an der Vorder- und Rückseite hervorgerufen. Und zwar entsteht, wenn der Probekörper an der

[1]) I. Parankiewicz, Ann. d. Phys. **57**, 489, 1918.
[2]) J. Mattauch, Wien. Ber. **129**, 867, 1920.
[3]) J. Mattauch, Phys. ZS. **23**, 444, 1922; Ann. d. Phys. **85**, 967, 1918.
[4]) F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **119**, 358, 1910.
[5]) P. Epstein, Mitt. d. phys. Ges. Zürich **19**, 30, 1919.

dem Lichte zugewandten Seite heißer ist, eine Bewegung vom Lichte weg (lichtpositiv), wenn er an der dem Lichte abgewandten Seite heißer ist, eine Bewegung zum Licht (lichtnegativ)[1]).

Versuchsanordnung.

Die Messungen wurden an einer Ehrenhaftschen Apparatur zur Beobachtung von submikroskopischen Teilchen vorgenommen; von einer ausführlichen Beschreibung[2]) der Versuchsanordnung möge hier abgesehen und nur einige spezielle Änderungen angeführt werden. Die Platten des verwendeten Kondensators, deren Durchmesser 9 mm betrug, hatten einen Abstand von 3,07 bzw. ab Probekörper 33 von 2,73 mm. Über einen Satz verschiedener weiterer Kapillaren konnte das Gas stufenweise aus dem Kondensator herausgesaugt und wieder eingelassen werden, während die

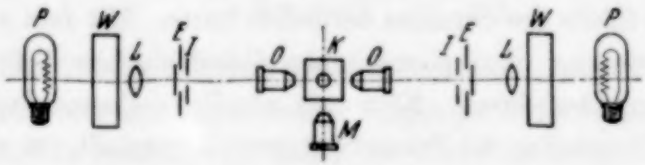


Fig. 1.
P Projektionslampen, *W* Wasserkühlungen, *L* Kondensatorlinsen, *E* elektromagnetische Blenden, *I* Irisblenden, *O* Beleuchtungsobjektive, *K* Kondensator, *M* Beobachtungsmikroskop.

Partikel gehalten wurde. Als Lichtquellen wurden kurzfädige Glühlampen (Osram-Kinolampen 600 Watt) benutzt, die einen örtlich ganz konstanten Strahl lieferten. In den Strahlengang waren 7 cm dicke Wasserfilter eingeschaltet, die den größten Teil der Wärmestrahlen absorbieren. Das Wasser floß ständig durch das Kühlgefäß, welches auch aus dem Strahlengang entfernt werden konnte. Als Beleuchtungsobjektive wurden Mikroskopobjektive Reichert 3, num. Apertur 0,3 (Spezialausführung) benutzt, so daß die engste Stelle des Strahles einen Durchmesser von $25 \cdot 10^{-3}$ cm hatte. Das Beobachtungsmikroskop hatte ein Objektiv Reichert 3 und ein Okular Zeiss 4. Letzteres war mit einem Raster versehen, dessen Teilungsstriche einen Abstand von $14 \cdot 10^{-3}$ cm hatten. Eine schematische Darstellung der Anordnung zeigt Fig. 1.

Die Probekörper wurden in Stickstoff suspendiert, der käuflichen Stahlbomben entnommen wurde und eine komplette Gasreinigungsanlage passieren mußte (bestehend aus H_2SO_4, glühendem Cu, KOH, P_2O_5,

[1]) Eine ausführliche Zusammenfassung des gesamten experimentellen und theoretischen Tatbestandes findet sich bei M. Reiss, Phys. ZS. **33**, 185, 1932.
[2]) Vgl. F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys., l. c.

Staubfilter). Die Probekörper wurden dadurch erzeugt, daß zwischen zwei Silberelektroden ein elektrischer Lichtbogen hergestellt wurde (Stromstärke 3 bis 5 Amp.). Die Zeiten wurden mittels einer elektromagnetisch auslösbaren Stoppuhr, die noch 0,02 Sekunden anzeigt, gemessen[1]). Hierbei wurden immer 20 Zeiten zur Mittelbildung herangezogen; nur bei rascher Änderung der Photophorese wurden schon je 10 oder auch nur 5 Zeiten gemittelt.

Meßmethode.

In allen früheren Arbeiten über Photophorese wurde so gemessen, daß man die Durchgangszeiten an jedem einzelnen Faden des Okularmaßstabes festlegte, und zwar fortlaufend über eine größere Anzahl von Bereichen. Dann wurden die Geschwindigkeiten über die einzelnen Bereiche als Funktion des Ortes in einer Kurve aufgetragen, deren Maximum anzeigte, wo sich die intensivste Stelle des Strahles befunden hatte. Mit dem zum Maximum gehörigen Werte der photophoretischen Geschwindigkeit führte man die weiteren Rechnungen durch. Es wurde nämlich jedesmal bei der Messung der Fall- und Steigzeiten die Beleuchtungsoptik verstellt, um einen breiteren und nicht zu intensiven Strahl zu bekommen, und man konnte dann die Wiedereinstellung nicht mehr ganz genau treffen.

Jetzt verwendet man bei der Messung der Fall- und Steigzeiten Papierblenden, man braucht also am Strahl nichts verändern, die Stelle des intensiven Lichtes bleibt die gleiche. Dadurch ist es nur notwendig, jedesmal über dieselben Bereiche zu messen, um immer an den Stellen gleicher Lichtintensität zu beobachten. Bei dieser Art der Messung erhält man also nicht das Maximum der photophoretischen Geschwindigkeit, sondern nur den Mittelwert über die verwendeten Bereiche.

Als Maß für die Photophorese wollen wir das Verhältnis der photophoretischen Kraft zur Schwerkraft verwenden. Ist v_f die Fallgeschwindigkeit des Probekörpers und B seine Beweglichkeit, so gilt:

$$v_f = B \cdot mg. \tag{1}$$

Setzt man andererseits die photophoretische Geschwindigkeit gleich der Beweglichkeit mal der photophoretischen Kraft

$$v_{ph} = B \cdot K, \tag{2}$$

so erhält man durch Division:

$$\frac{v_{ph}}{v_f} = \frac{K}{mg}. \tag{3}$$

[1]) Fräulein cand. phil. I. Richter sei für ihre Hilfe bei den Messungen unser bester Dank ausgesprochen.

Daraus ersieht man, daß die angeführte Größe nichts anderes ist als das experimentell direkt bestimmbare Verhältnis der photophoretischen Geschwindigkeit zur Fallgeschwindigkeit; dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß die Beweglichkeit in der horizontalen und vertikalen Richtung die gleiche ist. Im folgenden ist als Vorzeichen von K bei lichtpositiver Bewegung $+$, bei lichtnegativer Bewegung $-$ genommen.

Beurteilung des mechanischen Verhaltens der Probekörper.

In allen bisherigen Arbeiten über die Beweglichkeit und über das mechanische Verhalten kleiner Teilchen im umgebenden Gase wurde als Kriterium für die Gleichartigkeit das A aus dem Stokes-Cunninghamschen[1]) Widerstandsgesetz

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + A\frac{l}{a}\right] \tag{4}$$

genommen. Das A wurde durch graphischen oder numerischen Ausgleich der als Funktion der mittleren freien Weglänge aufgetragenen Werte der Fallgeschwindigkeit bestimmt. Dabei ist noch zu bemerken, daß dieses Gesetz nur für $l \ll a$ theoretisch abgeleitet werden kann und bei der Messung l und a meist von derselben Größenordnung waren. Ehrenhaft hat in seinem Vortrag[2]) ein Verfahren auseinandergesetzt, das aus seinen gemeinsamen Besprechungen mit Kármán resultiert und eine ganz neue, von einer speziellen Annahme über das Widerstandsgesetz unabhängige Methode zur Beurteilung des mechanischen Verhaltens darstellt. Die diesbezüglichen Kurven wurden von Ehrenhaft Kármánsche Kurven genannt[3]).

Man kann die Gleichung (1) für die Fallgeschwindigkeit

$$v_f = B \cdot mg, \tag{1}$$

wenn man für m und B die entsprechenden Werte einsetzt, auch in der Form schreiben:

$$v = \frac{2 a_m^3 \sigma g}{9 \mu a} f\left(\frac{l}{a}\right); \tag{5}$$

darin ist σ die Dichte des verwendeten Materials, μ der Reibungskoeffizient, l die mittlere freie Weglänge des Gases, a_m der Massenradius und a der hydrodynamische Radius. Kürzt man a_m gegen a, so muß man, falls die beiden nicht gleich sind, für die Dichte einen von der molaren Dichte ab-

[1]) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 357, 1910.
[2]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **33**, 673, 1932.
[3]) F. Ehrenhaft, Congrès international d'électricité, Paris 1932, 1ère section, Nr. 0—C. Phys. ZS. **33**, 673, 1932.

weichenden Wert nehmen, den wir mittlere Dichte nennen wollen. $f(l/a)$ wird für alle diese Teilchen, die gleich erzeugt und im gleichen Gase gemessen wurden, als konstant angenommen. Nach der Kürzung durch a schreibt sich die Gleichung:

$$v = \frac{2a^2\sigma g}{9\mu} \cdot f\left(\frac{l}{a}\right). \tag{6}$$

Jetzt formen wir noch so um, daß auf beiden Seiten dimensionslose Größen stehen:

$$\frac{2\sigma g}{9\mu}\,\frac{l^2}{v} = \frac{l^2}{a^2}\,\frac{1}{f(l/a)}. \tag{7}$$

Nach l/a aufgelöst lautet die Gleichung:

$$\frac{l}{a} = \varphi\left(\frac{l^2}{v}\,\frac{\sigma}{\mu}\right). \tag{8}$$

Jetzt logarithmieren wir:

$$\log l = \log a + \chi\left(\frac{1}{2}\log\frac{l^2}{v}\,\frac{\sigma}{\mu}\right). \tag{9}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ wird nur wegen des praktischen Zeichenmaßstabes hinzugenommen. Wenn man nun in einem Diagramm als Abszisse $\log l$ und als Ordinate $\frac{1}{2}\log\frac{l^2}{v}$ für eine größere Anzahl von Probekörpern aufträgt, so lautet das Kriterium: Im Falle konstanter Dichten müssen die Horizontalabstände zweier beliebiger Kurven für irgendeine Ordinate l^2/v längs der ganzen Kurve gleichbleiben. Das ergibt sich aus folgendem:

$$\left.\begin{aligned} \log l_1 &= \log a_1 + \chi\left(\frac{1}{2}\log\frac{l^2}{v}\,\frac{\sigma}{\mu}\right), \\ \log l_2 &= \log a_2 + \chi\left(\frac{1}{2}\log\frac{l^2}{v}\,\frac{\sigma}{\mu}\right). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die zweiten Terme sind bei beiden Kurven, wenn die Dichte dieselbe ist, gleich; daher ist:

$$\log l_1 - \log l_2 = \log\frac{a_1}{a_2} \tag{11}$$

und das ist unabhängig von l^2/v. Es wurde nun nicht $\frac{1}{2}\log\frac{l^2}{v}$ als Ordinate aufgetragen, sondern $\frac{1}{2}\log\frac{l^2}{v}\,\frac{\sigma}{\mu}$, damit man die Kurven auch mit anderen Materialien, eventuell auch in anderen Gasen gemessen, vergleichen kann; für den Vergleich der Silberprobekörper untereinander ist das aber ganz ohne Bedeutung, weil das Auftragen von $\frac{1}{2}\log\frac{\sigma}{\mu}$ nur eine Parallelverschiebung der Abszissenachse bedeutet.

Da die Messungen in einem Gebiet stattfanden, in denen mittlere freie Weglänge und Partikelradius von der gleichen Größenordnung sind und man hier, wie schon erwähnt, kein Widerstandsgesetz theoretisch ableiten kann, lassen sich die Radien nur angenähert angeben. Sie wurden durch Vergleich mit Silberpartikeln gewonnen, die bis zu hohen Drucken gemessen wurden, wo also schon eine genaue Größenbestimmung möglich ist[1]). Aus der Gleichung (11) ersieht man ja, daß der Horizontalabstand von zwei Kármánschen Kurven nichts anderes ist als der Logarithmus des Radienverhältnisses.

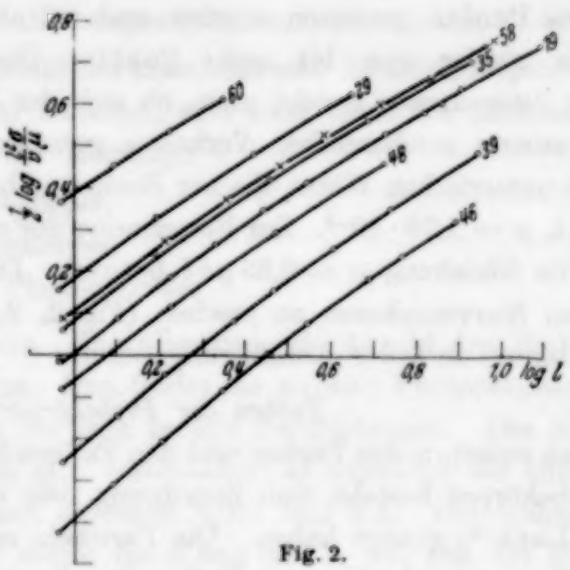


Fig. 2.

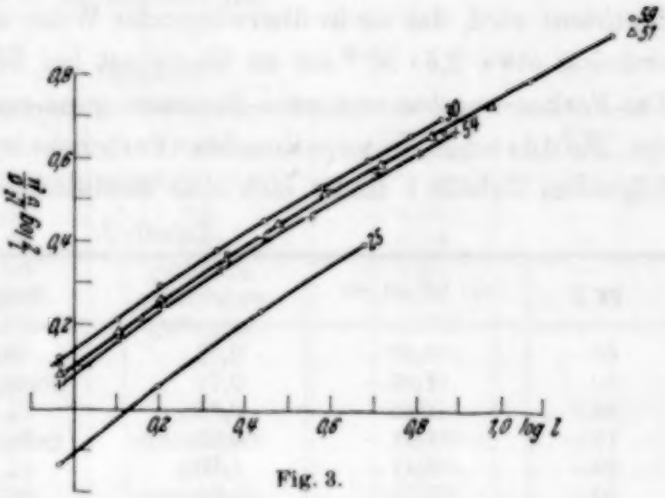


Fig. 3.

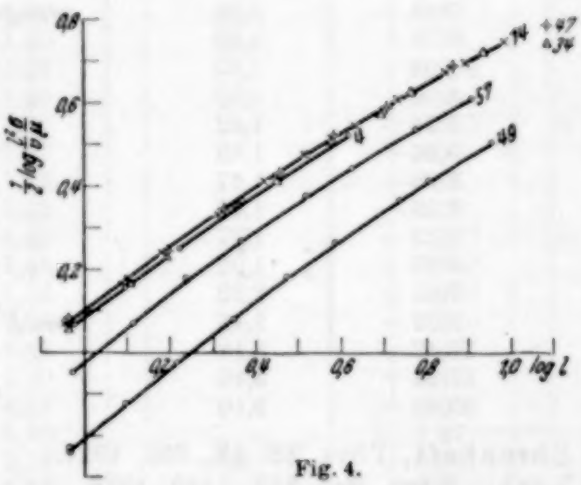


Fig. 4.

Zur Durchführung dieses Verfahrens wurden die Fallgeschwindigkeiten bei acht bis zwölf verschiedenen Gasdrucken gemessen, und zwar vom Atmosphärenpunkt bis zu 70 bis 80 mm Hg. Der Gang der Messung war der, daß jeweils bei abnehmendem Druck vier

[1]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **33**, 676, 1932.

bis sechs Punkte gemessen wurden und bei allmählicher Druckzunahme ebenfalls wieder vier bis sechs Punkte. Die Rückkehrkurve ist sehr wichtig, denn daraus ersieht man, ob sich der Probekörper nicht irgendwie in seinem mechanischen Verhalten geändert hat.

Die numerischen Werte, die zur Rechnung herangezogen wurden, sind: $\sigma = 10{,}4$, $\mu = 1{,}76 \cdot 10^{-4}$. Zur Berechnung der mittleren freien Weglänge l wurde die Gleichung $\mu = 0{,}35\, \varrho\, c\, l$ benutzt. Die Resultate sind aus den folgenden Kurvenscharen zu ersehen (Fig. 2, 3, 4). Wie man sieht, ist das Kriterium in guter Annäherung erfüllt.

Farben der Probekörper.

Auch zwischen den Farben und den Fallgeschwindigkeiten bzw. Radien der Probekörper besteht eine Zuordnung, wie dies bereits Ehrenhaft[1]) und G. Laski[2]) gezeigt haben. Die Partikeln erscheinen nämlich je nach der Größe in einer bestimmten Farbe, die von der Wellenlänge des Lichtes bestimmt wird, das sie in überwiegender Weise abbeugen; von der Größenordnung etwa $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm an überwiegt bei Silber die weiße Eigenfarbe. Die Farben wurden von zwei Personen ganz unabhängig voneinander aus der Raddeschen internationalen Farbenskale herausgesucht. In der folgenden Tabelle 1 findet sich eine diesbezügliche Zusammenstellung.

Tabelle 1.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	Radde-Skale
60	0,97	0,57	rot	2 *p* 30 *s*
50	1,25	0,71	blaugrün	18 *r* 17 *r*
52	1,45	0,78	„	16 *s* 16 *s*
11	1,91	0,95	gelbgrün	9 *s* 9 *t*
29	2,47	1,10	„	8 *t* 9 *t*
30	2,79	1,21	gelb	6 *t* 6 *s*
17	2,95	1,24	„	8 *t* 7 *u*
51	3,44	1,36	orange	5 *s* 5 *t*
59	3,51	1,36	„	5 *s* 5 *r*
58	3,53	1,37	„	4 *r* 4 *s*
47	3,54	1,39	„	5 *t* 5 *s*
14	3,74	1,42	„	5 *s* 6 *t*
54	3,84	1,45	„	4 *q* 4 *r*
35	3,93	1,47	„	6 *t* 5 *r*
34	3,94	1,47	„	4 *r* 4 *s*
19	5,18	1,77	„	5 *r* 5 *r*–*s*
57	6,57	1,96	„	4 *r* 4 *r*
48	7,61	2,22	„	4 *q* 4 *r*
25	9,32	2,46	weiß	— —
49	14,57	3,18	„	— —
39	17,28	3,40	„	— —
46	35,46	5,10	„	— —

[1]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **18**, 352, 1917.
[2]) G. Laski, Wien. Ber. **127**, 1445, 1918.

Messungsergebnisse.

Die untersuchten Silberteilchen kann man nach ihrem photophoretischen Verhalten in drei Gruppen einteilen, und zwar nach der Richtung ihrer Photophorese bei Beginn der Messung:

1. Lichtpositive Probekörper,
2. Lichtnegative Probekörper,
3. Probekörper ohne Photophorese.

1. Positive Photophorese. Die überwiegende Anzahl der Probekörper zeigte positive Photophorese. Man findet die positive Photophorese sowohl bei sehr kleinen, als auch bei sehr großen Probekörpern. Das K/mg ist bei den einzelnen Partikeln sehr verschieden; es schwankt der anfängliche Wert bei Atmosphärendruck zwischen 0,017 und 5,4. Die Mehrzahl der untersuchten Probekörper zeigte ein K/mg um 1, wie aus der folgenden Zusammenstellung (Tabelle 2) zu ersehen ist.

Tabelle 2.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	K/mg mit Kühlung	K/mg ohne Kühlung
60	0,97	0,57	rot	+ 1,52	—
37	2,12	1,00	gelb	+ 5,38	—
66	2,26	1,04	gelbgrün	+ 2,24	—
56	2,32	1,05	gelborange	+ 0,98	+ 4,36
36	2,33	1,05	gelbgrün	+ 0,752	—
27	2,33	1,06	„	+ 0,478	—
29	2,47	1,10	„	+ 1,00	—
42	2,56	1,13	gelb	+ 3,51	+ 5,06
23	2,84	1,19	orangegelb	+ 0,690	—
17	2,95	1,24	gelb	+ 0,739	—
15	3,05	1,26	orangegelb	+ 0,596	—
38	3,08	1,26	orange	+ 1,33	+ 4,25
43	3,17	1,29	„	+ 1,87	—
26	3,20	1,30	„	+ 1,89	—
65	3,36	1,33	„	+ 0,568	—
22	3,40	1,35	„	+ 1,15	—
51	3,44	1,36	„	+ 0,677	+ 1,11
59	3,51	1,36	„	+ 1,74	—
63	3,54	1,38	„	+ 1,66	—
41	3,72	1,42	„	+ 1,23	—
54	3,84	1,45	„	+ 0,639	+ 2,12
16	3,86	1,46	„	+ 0,667	—
4	3,91	1,46	„	+ 0,444	—
32	3,93	1,46	„	+ 0,616	—
34	3,94	1,47	„	+ 1,47	—
21	5,02	1,70	„	+ 0,431	—
19	5,18	1,77	„	+ 1,05	—
45	6,37	1,80	„	+ 1,27	+ 3,68
49	14,57	3,18	weiß	+ 0,221	+ 0,248
46	35,46	5,10	„	+ 0,017	+ 0,055

Die Probekörper in der Tabelle sind, wie in allen anderen Tabellen, der Größe nach geordnet; es sind auch, wie schon erwähnt, die K/mg-Werte ohne Kühlungen angegeben, soweit sie untersucht wurden und soweit deren Messung nicht durch zu starke Elektrophotophorese behindert wurde[1]).

Schon bei Atmosphärendruck verhalten sich die einzelnen Probekörper sehr verschieden. Die Mehrzahl zeigte eine Abnahme der Photophorese[2]). Diese war bei den einzelnen Probekörpern sehr verschieden; die größte Abnahme, die messend verfolgt wurde, betrug fast 65% innerhalb von nicht ganz 2 Stunden (Pk. 59). Der Verlauf war gewöhnlich der, daß die Photophorese zuerst sehr stark und dann allmählich langsamer abnahm; ein Übergang von der lichtpositiven in die lichtnegative Bewegung, wie dies vom Selen her bekannt ist[3]), konnte selbst bei sehr stark abnehmender Photophorese auch nach langer Beobachtungsdauer nicht gefunden werden. In der folgenden Tabelle 3 sind die Anfangswerte des K/mg gleich nach Erhalt des Probekörpers und die Werte nach Schluß der Messung bei Atmosphärendruck angegeben.

Tabelle 3.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	K/mg zu Anfang	K/mg am Ende
66	2,26	1,04	gelbgrün	+ 2,25	+ 2,05
22	3,40	1,35	orange	+ 1,15	+ 1,05
51	3,44	1,36	„	+ 0,677	+ 0,345
59	3,51	1,36	„	+ 1,74	+ 0,618

Zur weiteren Illustration dieser Abnahme möge eine Kurve folgen, bei der K/mg als Funktion der verflossenen Beobachtungszeit aufgetragen ist (Fig. 5).

[1]) Quereffekt in der Richtung des elektrischen Feldes unter Einfluß intensiven Lichtes. G. Placzek, ZS. f. Phys. **49**, 601, 1928; F. Ehrenhaft, C. R. **190**, 263, 1930; Phys. ZS. **31**, 478, 1930; Phil. Mag. **11**, 140, 1931; F. Ehrenhaft, M. Reiss u. E. Wasser, ZS. f. Phys. **60**, 745, 1930; P. Selner, ZS. f. Phys. **71**, 658, 1931; E. Wilflinger, ZS. f. Phys. **71**, 606, 1931.

[2]) Als diese Erscheinung das erstemal auftrat, tauchte der Verdacht auf, daß sich vielleicht die Intensität der Lampe während der Messung geändert hätte. An eine andere Stelle des Lichtstrahls konnte der Probekörper nicht kommen, da gleichzeitig in direkter Verbindung mit dem Mikroskop auch die beiden Beleuchtungsobjektive mitgeführt wurden, so daß sich der Probekörper, wenn man nur scharf auf ihn eingestellt hatte, auch immer an derselben Stelle des Strahles befand. Um nun eine etwa vorhandene Inkonstanz der Lampen festzustellen, wurde durch 6 Stunden hindurch mit einer Tungsram-Photozelle in Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer die Intensität des Lichtes gemessen; dabei hat sich als Differenz zwischen dem größten und kleinsten abgelesenen Wert 4,7% ergeben, während die Abnahme der Photophorese meist viel größer war.

[3]) J. Mattauch, a. a. O.

Eine geringe Anzahl von Probekörpern zeigte die gerade entgegengesetzte Erscheinung, d. h. ihre Photophorese nahm ständig zu. Im folgenden ist dafür ein Beispiel gegeben.

Tabelle 4.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	K/mg zu Anfang	K/mg am Ende
42	2,56	1,13	gelb	+ 3,51	+ 8,74

Ein ganz eigenartiges Verhalten zeigte Pk. 54. Bei dieser Partikel hat die Photophorese zuerst stark zugenommen und dann langsam abgenommen. Diesbezügliche Zahlen und das graphische Bild findet sich in Tabelle 5 und Fig. 6.

Tabelle 5.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	1	2	3
54	3,84	1,45	orange	+ 0,639	+ 1,88	+ 1,68

1 K/mg am Anfang. 2 K/mg Höchstwert. 3 K/mg am Ende.

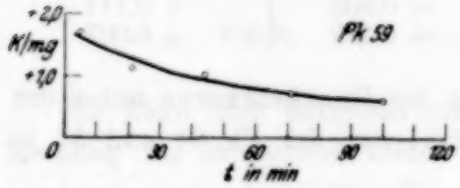


Fig. 5.

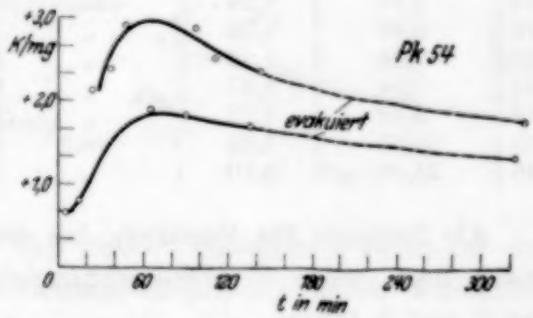


Fig. 6.

Die höherliegende Kurve bezieht sich auf Messungen, die ohne Wasserfilter vorgenommen wurden.

Am ehesten zu erwarten wäre eigentlich, daß die Photophorese ihren Wert nicht ändert; das ist aber sehr selten zu finden. Bei den wenigen Probekörpern, wie Pk. 32, 45 und 65, handelt es sich auch nicht um eine vollständige Konstanz, sondern um geringe Schwankungen, die im Maximum 10 bis 15% nicht überschreiten und daher wenigstens teilweise innerhalb der Meßfehler (z. B. verursacht durch Brownsche Bewegung) liegen.

Bei den meisten Probekörpern, bei denen zur Gewinnung einer Kármánschen Kurve die Fallgeschwindigkeit bei Unterdrucken gemessen wurde, wurde auch jeweils die photophoretische Geschwindigkeit mit-

gemessen. Das Verhalten der einzelnen Probekörper war auch hier wieder recht verschieden. Im großen und ganzen war der Verlauf der Kurven derselbe, den bereits Mattauch bei Selen gefunden hatte[1]). Die meisten Kurven zeigen ein deutliches Maximum der photophoretischen Kraft bei 300 bis 500 mm Hg und fallen bei noch tieferen Drucken rasch ab. Es ist nun hervorzuheben, daß diese Kurven meistens nicht reproduzierbar waren. Wenn man nämlich von den tieferen Drucken wieder zu den höheren überging, erhielt man eine andere Kurve, die meist unterhalb der ersten lag, d. h. die Photophorese hat im Verlauf der Messung abgenommen. Dies ist mit Rücksicht auf das besprochene Verhalten der Probekörper bei Atmosphärendruck gar nicht verwunderlich. Es folgt zunächst in Tabelle 6 eine Zusammenstellung aller Probekörper, deren Photophorese bei Atmosphärendruck nach dem Evakuieren kleiner war als vorher.

Tabelle 6.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	$K/m\,g$ vor dem Evakuieren	$K/m\,g$ nach dem Evakuieren
23	2,84	1,19	orangegelb	+ 0,690	+ 0,495
43	3,17	1,29	orange	+ 1,87	+ 1,62
22	3,40	1,35	„	+ 1,05	+ 0,899
54	3,84	1,45	„	+ 1,68	+ 1,34
34	3,94	1,47	„	+ 1,47	+ 0,795
19	5,18	1,77	„	+ 1,05	+ 0,751
49	14,57	3,18	weiß	+ 0,203	+ 0,111
46	35,46	5,10	„	+ 0,017	+ 0,007

Als Beispiele für Partikeln, bei denen die Rückkehrkurve unter der ersten liegt, sollen die Druckabhängigkeitskurven der Pk. 34 und 54 in Fig. 7 und 8 folgen.

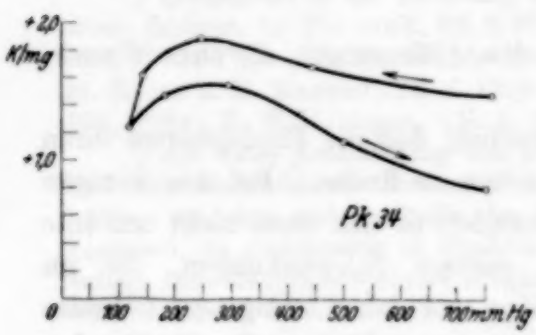


Fig. 7.

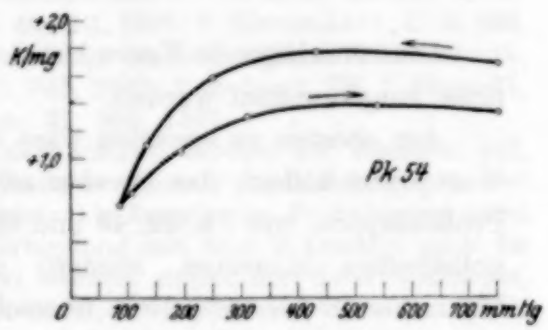


Fig. 8.

Die beiden Kurven bei Pk. 34 sind deshalb bei den tieferen Drucken nicht geschlossen, weil zur Gewinnung der Kármánschen Kurve bei einem

[1]) J. Mattauch a. a. O.

noch tieferen Punkt, und zwar bei 80,3 mm Hg nur Fallzeiten gemessen wurden und sich die Photophorese inzwischen noch beträchtlich geändert hat. Bei Pk. 54 wurde dagegen auch bei dem tiefsten Druck die Photophorese mitgemessen.

Eine bedeutend seltenere Erscheinung ist die, daß die Rückkehrkurve oberhalb der ersten zu liegen kommt. Aber auch das wurde gefunden, und zwar unter den untersuchten Partikeln bei Pk. 21, 33 und 38. Auch dies stimmt mit den Untersuchungen bei Atmosphärendruck überein. Die Kurven haben die gleiche Form und Lage wie die der photophoretisch abnehmenden Probekörper, nur daß eben die beiden Kurven vertauscht sind.

Bei einem Teilchen, und zwar bei Pk. 51, hat bei Atmosphärendruck K/mg von 0,677 bis 0,345 abgenommen, und zwar innerhalb zweier Stunden; die Druckabhängigkeitskurve der Photophorese zu tieferen Drucken und wieder zurück verläuft vollständig reversibel (Fig. 9).

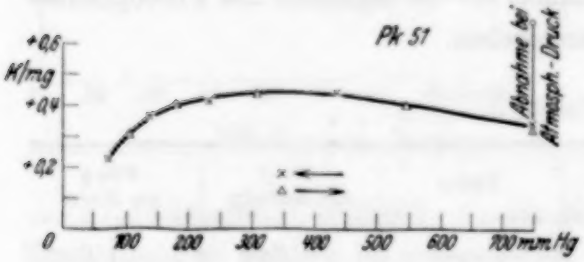


Fig. 9.

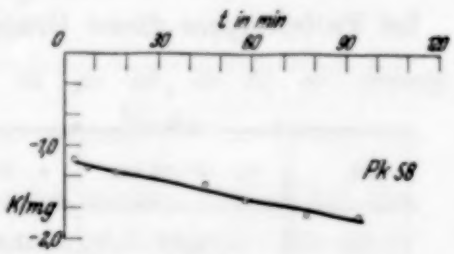


Fig. 10.

Es kann hier natürlich sein, daß diese Photophorese während der Messung im intensiven Licht bei Atmosphärendruck durch 2 Stunden hindurch einen stationären Zustand angenommen hat.

2. Negative Photophorese. Es ist sehr interessant, daß bei Silber auch negative Photophorese vorkommt, und zwar deshalb, weil man bei der hohen Absorption des Silbers nicht gut annehmen kann, daß der Probekörper auf der dem Lichte abgewandten Seite wärmer sein soll, was ja zum Zustandekommen eines negativen Radiometereffektes notwendig wäre.

Die lichtnegativen Teilchen kann man in zwei Untergruppen einteilen:

a) Probekörper, die während der ganzen Dauer der Messung, also bis zu 6 Stunden negativ bleiben.

b) Probekörper, die innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit von der lichtnegativen Bewegung in die lichtpositive Bewegung übergehen.

a) Probekörper, die negativ bleiben. Diese Partikeln zeigen im großen und ganzen ähnliches Verhalten wie die lichtpositiven. Bei Atmosphärendruck wurde bei lichtnegativen Probekörpern, die die Richtung ihrer

Photophorese nicht umkehren, niemals eine Abnahme der Photophorese beobachtet, sondern immer eine beträchtliche Zunahme der negativen Bewegung. Alle lichtnegativen Probekörper dagegen, die eine Abnahme zeigten, wurden mit der Zeit lichtpositiv. Zunächst folgt in Tabelle 7 eine Zusammenstellung dieser lichtnegativen Partikeln, die nicht ins Lichtpositive übergingen.

Tabelle 7.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	K/mg mit Kühlung	K/mg ohne Kühlung
5	1,15	0,64	gelbgrün	— 0,803	—
53	2,32	1,06	orange	— 0,642	— 1,35
30	2,79	1,21	„	— 1,66	— 2,52
20	3,11	1,27	„	— 1,15	—
58	3,53	1,37	„	— 1,15	— 1,99
31	3,63	1,40	„	— 1,57	— 2,99

In der Tabelle 8 seien zwei Beispiele für die Zunahme der Photophorese bei Probekörpern dieser Gruppe angegeben.

Tabelle 8.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	K/mg am Anfang	K/mg am Ende
53	2,32	1,06	orange	— 0,642	— 1,11
58	3,53	1,37	„	— 1,15	— 1,77

Ein graphisches Bild einer solchen Zunahme der Photophorese bei lichtnegativen Probekörpern zeigt Fig. 10, in der von Pk. 58 K/mg bei Atmosphärendruck als Funktion der Zeit aufgetragen ist.

Beobachtet man nun einen solchen Probekörper beim Übergang zu tieferen Drucken und kehrt dann wieder zurück, so ist es merkwürdig, daß diese Rückkehrkurve der Photophorese unter die erste Kurve zu liegen kommt, selbst dann, wenn die Photophorese ursprünglich bei längerer Messung bei Atmosphärendruck beträchtlich zugenommen hatte. In der folgenden Tabelle 9 sind die Werte von K/mg bei Atmosphärendruck vor dem Auspumpen und bei der Rückkehr angeführt.

Tabelle 9.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	K/mg vor dem Evakuieren	K/mg nach dem Evakuieren
30	2,79	1,21	orange	— 1,66	— 0,923
20	3,11	1,27	„	— 1,15	— 0,945
31	3,63	1,40	„	— 1,57	— 1,23

Als Beispiel für das Verhalten dieser Probekörper bei Druckänderung möge die Kurve von Pk. 30 folgen (Fig. 11).

Bei Pk. 58 wurde die Photophorese bei Atmosphärendruck durch 2 Stunden hindurch beobachtet, wobei sie, wie aus der Fig. 10 zu ersehen ist, von einem K/mg von 1,150 bis 1,768 zugenommen hat; beim Evakuieren jedoch liegt die Rückkehrkurve unter der ersten Kurve. Der Verlauf der Druckabhängigkeit ist in Fig. 12 wiedergegeben. Der Probekörper ist allerdings bei einem Druck von 300 mm Hg verlorengegangen, daher ist die Rückkehrkurve nicht vollständig.

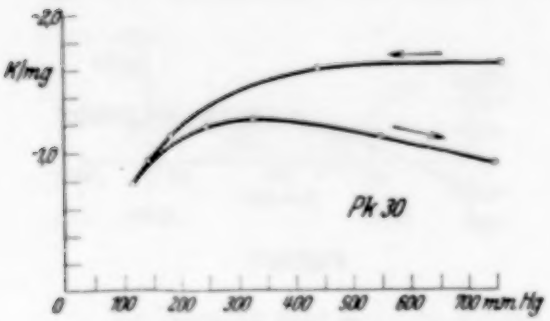


Fig. 11.

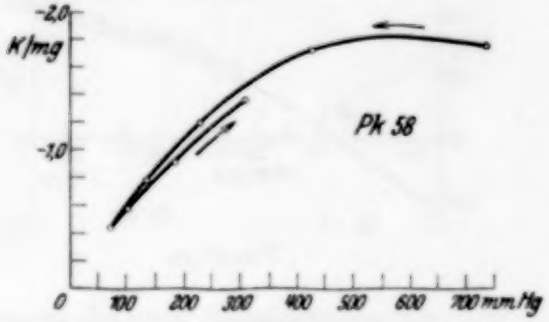


Fig. 12.

b) Lichtnegative Probekörper, die lichtpositiv werden. Diese Art der Erscheinung ist wohl am interessantesten. Die anfänglich negative Bewegung nimmt schnell ab, geht dann nach einer halben bis $1^1/_2$ Stunden durch Null und wird allmählich stärker positiv. In der folgenden Tabelle 10 findet sich eine Zusammenstellung solcher Teilchen. Es sind dort die Werte nach Erhalt des Probekörpers und nach der in der letzten Kolonne angegebenen Beobachtungsdauer angeführt.

Tabelle 10.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	K/mg		Zeit Minuten
				Anfang	Ende	
61	1,39	0,74	blaugrün	— 1,23	+ 1,19	103
55	2,06	0,98	„	— 0,453	+ 0,743	186
47	3,54	1,39	orange	— 2,54	+ 1,96	125
62	3,84	1,45	„	— 0,476	+ 0,916	256
35	3,93	1,47	„	— 0,736	+ 3,01	79

Daß die Probekörper 55 und 62 zum Übergang bedeutend längere Zeit gebraucht haben, kommt wohl daher, daß sie den größten Teil dieser Zeit im schwachen Lichte gemessen wurden, worauf wir noch genauer zurückkommen werden.

Es wurden zwar auch bei der positiven Photophorese Partikeln beobachtet, die bei Atmosphärendruck abgenommen haben; aber ein Übergang der Photophorese vom Positiven ins Negative konnte auch nach langer Beobachtungsdauer nicht festgestellt werden. Bei der negativen Photophorese war es, wie schon erwähnt, so, daß jede Partikel, deren Photophorese abgenommen hat, auch vom Negativen ins Positive übergegangen ist.

Um das Verhalten dieser Art von Probekörpern näher kennenzulernen, mögen zwei Kurven folgen, in denen K/mg in Abhängigkeit von der verflossenen Beobachtungsdauer aufgetragen ist (Fig. 13 und 14).

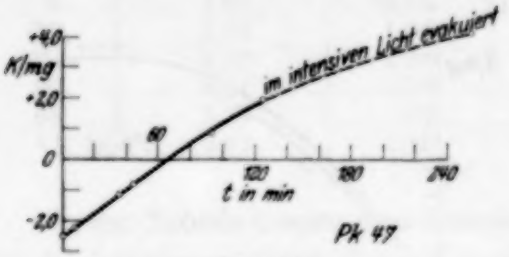


Fig. 13

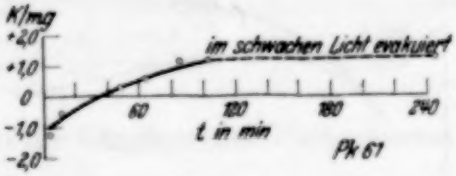


Fig. 14.

Die unterbrochene Linie entspricht demjenigen Teil der Messung, der zur Gewinnung einer Kármánschen Kurve bei abnehmendem Gasdruck und wieder zum Atmosphärendruck zurückkehrend angestellt wurde. Aus den Kurven ersieht man, daß die Photophorese bei Pk. 47 während des Evakuierens noch bedeutend zugenommen hat, während dies bei Pk. 61 fast gar nicht der Fall war. Zur Erklärung dieser Tatsache sei angeführt, daß beim ersten bei jedem Gasdruck die Photophorese mitgemessen wurde, also der Probekörper öfters dem intensiven Licht ausgesetzt war, während dies bei Pk. 61 nicht geschah, der bei den Unterdrucken also nur im schwachen Lichte beobachtet worden ist. Daß dies einen Einfluß auf die Änderung der Photophorese ausübt, ist bereits bei der positiven Photophorese beobachtet worden. Um aber ganz sicher zu gehen, ob das Licht die Änderung der Photophorese beschleunigt, wurden eigene Versuche angestellt. Es wurde bei Pk. 55 gleich nach der Erzeugung die Photophorese gemessen, dann wurde der Kondensator mit Papierblenden verdunkelt, der Probekörper 2 Stunden im schwachen Licht gehalten und nach dieser Zeit wieder im intensiven Licht durch längere Zeit hindurch gemessen. Dabei zeigte sich, daß die photophoretische Geschwindigkeit wohl auch im schwachen Lichte etwas zugenommen hat, aber weitaus nicht in dem Maße, als dann im intensiven Lichte. Fig. 15 zeigt die diesbezügliche Kurve (Pk. 55).

Bei Pk. 62 wurden gleich nach Erhalt fünf Photophoresezeiten gemessen, nach einer Stunde Beobachtung im schwachen Licht abermals fünf,

hierauf wurde sofort wieder verdunkelt und nach einer weiteren Stunde im schwachen Licht wurde die Partikel durch längere Zeit hindurch im intensiven Licht gemessen. Dabei ergab sich folgende Kurve (Fig. 16).

Man ersieht aus den Kurven, daß die Zunahme der Photophorese vom Negativen ins Positive im schwachen Licht gering ist, während sie im intensiven Licht eine bedeutend raschere Änderung zeigt. Es könnte natürlich sein, daß sich bei vollständiger Dunkelheit die Photophorese überhaupt nicht geändert hätte, während bereits das schwache Licht, das durch die Papierblenden hindurchgeht, zu einer kleinen, aber immerhin deutlich bemerkbaren Änderung der Photophorese führt.

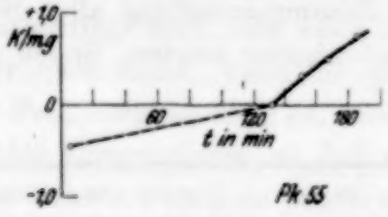


Fig. 15.

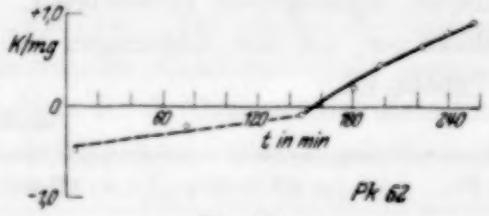


Fig. 16.

Untersucht man bei den Probekörpern, die vom Negativen ins Positive übergehen, die Photophorese ohne die Wasserkühlungen, so ergibt sich, daß die Photophorese am Anfang wie bei allen Probekörpern stärker ist (stärker negativ). Die negativ photophoretische Geschwindigkeit ohne Kühlungen nimmt ebenfalls mit der Zeit ab; ist jedoch der Probekörper mit Wasserkühlungen bereits beim Umschlag angelangt, so ist die Photophorese ohne Wasserkühlungen noch sehr stark negativ. Der Umschlag ohne Kühlungen erfolgt viel später, während die Photophorese mit Kühlungen dann meist schon einen beträchtlichen positiven Wert erreicht hat. Als Beispiel hierfür sind in der folgenden Tabelle 11 bei zwei Probekörpern die zeitlich unmittelbar hintereinander gemessenen K/mg-Werte mit und ohne Wasserkühlungen angeführt, und zwar zu einer Zeit, wo die Bewegung mit Kühlungen bereits lichtpositiv, ohne Kühlungen dagegen noch lichtnegativ war. In der letzten Kolonne steht die verflossene Beobachtungszeit.

Tabelle 11.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	K/mg mit Kühlung	K/mg ohne Kühlung	Zeit Min.
55	2,06	0,98	blaugrün	+ 0,743	— 0,906	186
35	3,93	1,47	orange	+ 3,01	— 0,473	79

3. Probekörper ohne Photophorese. Eine geringe Anzahl der untersuchten Probekörper zeigten überhaupt keine Photophorese. Damit soll

nicht gesagt sein, daß bei intensiverer Beleuchtung nicht doch eine schwache Bewegung im Licht beobachtet worden wäre. Dies war übrigens nach Herausnahme der Wasserkühlungen bei zwei Probekörpern der Fall, welche dann eine ganz schwache lichtpositive Bewegung zeigten. Bei den übrigen Probekörpern war auch ohne Kühlungen keine Photophorese nachzuweisen. Die obere Grenze der Geschwindigkeit einer photophoretischen Bewegung, die der Beobachtung entgangen sein könnte, ist ungefähr $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, das entspricht z. B. bei einer Fallgeschwindigkeit von $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm/sec einem K/mg von 0,029. Alle Probekörper ohne Photophorese sind mit Ausnahme von Pk. 50 verhältnismäßig groß, dieser dagegen ist einer der kleinsten untersuchten Probekörper. Eine Zusammenstellung aller dieser Probekörper, die mit Kühlungen keine Photophorese zeigten, findet sich in Tabelle 12.

Tabelle 12.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	K/mg ohne Kühlung
50	1,25	0,71	blaugrün	—
44	5,38	1,79	orange	0
57	6,57	1,96	„	schwach positiv
48	7,61	2,22	„	+ 0,096
25	9,32	2,46	weiß	0
39	17,28	3,40	„	0

Vergleich zwischen mechanischem und photophoretischem Verhalten.

Wenn man Probekörper, die sich hinsichtlich ihrer Photophorese ganz verschieden verhalten, also lichtpositive, lichtnegative und solche, die von der lichtnegativen Bewegung in die lichtpositive übergehen, bezüglich ihres mechanischen Verhaltens mittels der Kármánschen Kurven näher untersucht, so ist es merkwürdig, daß sie weitgehende mechanische Gleichartigkeit zeigen. Um dies besonders zu veranschaulichen, seien im folgenden Kármánsche Kurven von einer Anzahl Partikeln wiedergegeben, die sich zwar ganz verschieden hinsichtlich ihrer Photophorese verhalten, aber in ihren mechanischen Eigenschaften, beurteilt nach dem Kármánschen Kriterium, fast vollständig gleichartig sind (Tabelle 13 und Fig. 17).

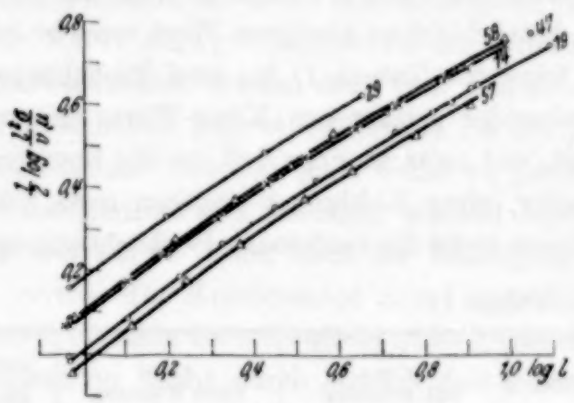


Fig. 17.

Tabelle 13.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	Farbe	Photophorese
29	2,47	1,10	gelbgrün	positiv
58	3,53	1,37	orange	negativ
47	3,54	1,39	„	negativ übergehend in positiv
14	3,74	1,42	„	positiv
19	5,18	1,77	„	positiv
57	6,57	1,96	„	keine Photophorese

Schluß.

Einen Umstand, der die Untersuchung der Photophorese etwas beeinträchtigt, muß man noch berücksichtigen. Bei großen Probekörpern oder auch dann, wenn die photophoretische Geschwindigkeit gegenüber der Fallbewegung klein ist, muß man diese durch Anlegen eines elektrischen Feldes kompensieren, so daß der Probekörper in Schwebe gehalten wird. (Die meisten Partikeln tragen nämlich schon durch das Zerstäuben im elektrischen Lichtbogen eine bestimmte Ladung; wenn dies aber nicht der Fall ist, wird der Probekörper mit Hilfe eines Radiumpräparats aufgeladen.) Es hat sich gezeigt, daß dieses Feld einen Einfluß auf die Photophorese ausübt. Diese Erscheinung wurde, als sie das erstemal auftrat, von Ehrenhaft „longitudinale Elektrophotophorese" genannt. Es sind daher alle angegebenen K/mg-Werte, soweit bei deren Messung ein elektrisches Feld benötigt wurde, um den unbekannten Betrag der longitudinalen Elektrophotophorese gefälscht. Diesbezügliche nähere Untersuchungen über das Verhalten der Photophorese im elektrischen Felde sind bereits im Gange. Wichtig wäre auch noch die Abhängigkeit der Photophorese von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Ganz besonders lohnen würde sich diese Untersuchung bei Partikeln, die vom Negativen ins Positive übergehen, da man bei diesen schon durch die bloße Tatsache, daß sie sich ohne Kühlungen anders verhalten als mit Kühlungen, auf eine starke Abhängigkeit von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes schließen kann. Auch diesbezügliche Untersuchungen werden zur Zeit schon durchgeführt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde das photophoretische Verhalten von 50 Silberpartikeln von der Größenordnung 10^{-5} cm untersucht. Dabei hat sich folgendes ergeben:

Es treten Probekörper auf, die lichtpositiv, andere, die lichtnegativ sind, und solche, die überhaupt keine Photophorese zeigen.

Bei konstanter Fallgeschwindigkeit ändert sich bei den meisten Probekörpern die Größe der photophoretischen Kraft. Intensives Licht beschleunigt diese Änderung wesentlich.

Es gibt lichtnegative Partikeln, die im Verlauf der Messung in die positive Bewegung übergehen.

Dieses angeführte verschiedene photophoretische Verhalten zeigt sich an Probekörpern, die auf Grund des Kármánschen Kriteriums sich als mechanisch weitgehend gleichartig erwiesen haben.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Ehrenhaft, für die Anregung zu dieser Arbeit und für freundliche Unterstützung im Verlauf derselben bestens zu danken. Ebenso danken wir Herrn Dr. P. Selner für seine liebenswürdige Hilfe bei der Vorbereitung der Experimente.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

(Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Geometrische Optik asphärischer Flächen.

Vorläufige Mitteilung.

Von **H. R. Schulz** in Berlin-Lichterfelde.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1932.)

Die geometrische Optik asphärischer Flächen kann erweitert werden. Für technische Zwecke kommen außer den einfachen Kegelschnitten zunächst bestimmte Kurven höheren Grades in Betracht, für wissenschaftliche Fragen ergibt sich ein Weg zur Einbeziehung der Optik von Medien mit kontinuierlich variablem Brechungsindex.

Die geometrische Optik beschränkt sich im allgemeinen auf die Verwendung von Ebenen und Kugelflächen als Grenzflächen und versucht, durch Aufspaltung der Gesamtablenkung eines gegebenen Strahles in eine mehr oder minder große Zahl von Einzelbrechungen die Abweichungen von der punktweisen Vereinigung, die zunächst als Ideal hingestellt wird, wegen des Wellencharakters des Lichtes aber gar nicht streng möglich ist, zu erreichen. Nur in besonderen Fällen, namentlich, wenn der Zwang vorliegt, mit einer Mindestzahl von Flächen auszukommen, entschließt man sich zur Wahl nichtkugeliger Flächen, so der Rotationsflächen von Kegelschnitten bei Scheinwerfern oder höheren Parabeln bei kondensorähnlich wirkenden Systemen, wobei zu beachten ist, daß, abgesehen von den Schwierigkeiten der Herstellung solcher Flächen, ihre optische Wirkung nicht immer dem Aufwand von Mitteln — der erhöhten rechnerischen Arbeit einerseits und der Notwendigkeit der Verwendung von Spezialmaschinen andererseits — voll entspricht. In der Regel lassen sich nur gewisse Fehlergruppen durch Verwendung asphärischer Flächen im günstigen Sinne beeinflussen, während andere stärker als bei Kugelflächen hervortreten[1]).

Ein Zwang zur Verwendung nichtkugeliger Flächen in der technischen Optik ist daher nicht unbedingt vorhanden; es hat sich aber gezeigt, daß sie in einigen Fällen, z. B. bei der Aufgabe, punktuell abbildende Brillengläser von stärkerer sammelnder Wirkung herzustellen, bei Beschränkung auf zwei brechende Flächen die einzige Lösung darstellen (Katralgläser

[1]) A. König, Geometrische Optik in Handb. d. Experimentalphys. XX, II. Teil, S. 77. Leipzig 1929.

der Firma Zeiss, Jena), und es ist sicher, daß man auch bei anderen ähnlichen Problemen auf asphärische Flächen geführt wird.

Welcher Art diese Flächen sein müssen, ist im voraus nicht zu bestimmen; man muß aber fordern, daß sie, um als technisch verwendbar zu gelten, außer den optischen Bedingungen noch allgemeinen Forderungen genügen müssen: Zwecks Durchführung der Rechnungen muß man die Zahl der Parameter so klein wie möglich halten, und ferner ist es erwünscht, wenn für ihre Herstellung oder mindestens für die Herstellung der Schablonen einfache mechanische Einrichtungen verwendbar sind, wie dies tatsächlich bei den erwähnten Rotationsflächen von Kegelschnitten zutrifft.

Der allgemeine Weg für die Berechnung geeigneter Flächen ist gegeben. Ist der Schnitt einer als achsensymmetrisch anzunehmenden Wellenfläche dargestellt durch

$$\varphi(x, y) = 0, \tag{1}$$

so ist die Gleichung eines beliebigen Strahles

$$\frac{\eta - y}{\xi - x} = -\frac{1}{\varphi'(x, y)}, \tag{2}$$

und es folgt für die laufenden Koordinaten (u, v) einer brechenden Fläche, wenn die Strahlen aberrationsfrei im Punkte $(a, 0)$ zusammenlaufen sollen,

$$\left.\begin{aligned} \frac{v - y}{u - x} &= -\frac{1}{\varphi'(x, y)}, \\ n\sqrt{(u - x)^2 + (v - y)^2} + n'\sqrt{(u - a)^2 + v^2} &= \text{const}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

da nach dem Fermatschen Prinzip $\Sigma n_\nu l_\nu = \text{const}$ sein muß. Durch Elimination von x, y aus (1) und (3) ergibt sich die Gleichung der aberrationsfreien brechenden Fläche. Selbst in dem Falle, daß die Gleichung des Schnittes der Wellenfläche vom zweiten Grade ist, folgen für die brechende (korrigierende) Fläche im allgemeinen Gleichungen höheren Grades, so daß man bei komplizierten Formen der Wellenfläche notgedrungen über die Rotationsflächen von Kegelschnitten hinausgehen muß, was auch in Fällen, wo die Ansprüche an die Genauigkeit nicht allzu hohe sind, also bei Beleuchtungssystemen, durchaus im Rahmen der Möglichkeit liegt.

Als geeignete Erweiterungen der in diesem Sinne optisch verwendbaren Flächen bieten sich Rotationsflächen dar, deren Schnittkurven sich ergeben, wenn man die einfache Parabelkonstruktion erweitert, indem man an Stelle der Leitlinie oder der Scheiteltangente selbst Kegelschnitte einsetzt.

Sei also beispielsweise gegeben ein Kreis

$$x^2 + y^2 = r^2,$$

eine Gerade $x = a$ und ein Punkt $(b, 0)$. Zieht man durch letzteren eine beliebige Gerade G, durch den Schnittpunkt dieser mit dem Kreis eine Parallele P zur X-Achse, schließlich durch den Schnittpunkt von G mit $x = a$ eine Senkrechte S zu G, so ist der Schnittpunkt von S und P ein Kurvenpunkt und die Gleichung der Kurve wird:

$$x - a = \frac{y^2 \left(a - \sqrt{r^2 - y^2}\right)}{\left(b - \sqrt{r^2 - y^2}\right)^2}. \tag{4}$$

Setzt man an Stelle des Kreises eine Ellipse

$$\frac{x^2}{p^2} + \frac{y^2}{q^2} = 1,$$

so erhält man

$$x - a = \frac{y^2 q \left(a q - p \sqrt{q^2 - y^2}\right)}{\left(b q - p \sqrt{q^2 - y^2}\right)^2} \tag{4a}$$

und entsprechend für eine Parabel $y^2 = 2 p x$ als Grundkurve

$$x - a = \frac{2 p y^2 (2 p a - y^2)}{(y^2 - 2 p b)^2}. \tag{4b}$$

Alle diese Kurven haben die Eigenschaft, daß sie durch eine einfache mechanische Vorrichtung, die unmittelbar aus der angegebenen Konstruktionsregel sich ableiten läßt, erzeugt werden können; ferner sind sie ohne Schwierigkeiten differenzierbar und es läßt sich somit die Neigung des Einfallslotes leicht ermitteln. Setzt man abkürzend für diese Kurven

$$x - a = y^2 f(y^2), \tag{5}$$

so folgt allgemein

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{2y \{f'(y^2) + y^2 f(y^2)\}} \tag{6}$$

und für den Krümmungsradius R_0 im Scheitel

$$R_0 = -\frac{1}{2 f(0)}, \tag{7}$$

mithin für die einzelnen oben angegebenen Fälle

$$R_0 = -\frac{(b-r)^2}{2(a-r)}; \qquad R_0 = \frac{(b-p)^2}{2(a-p)} \quad \text{und} \quad R_0 = -\frac{b^2}{2a}. \tag{8}$$

Beachtenswert ist und für die Bestimmung der Konstanten in vorgegebenen Fällen wichtig, daß im letzten Falle die Scheitelkrümmung unabhängig von dem Parameter p der Parabel ist, nur gegeben durch die Lage der Scheiteltangente und den festen Bezugspunkt $(b, 0)$. Entsprechend

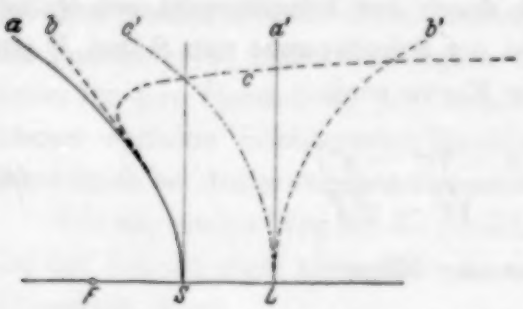


Fig. 1. Parabel a mit Leitlinie L und Scheiteltangente S sowie zwei Kurven b und c der Gruppe I mit den Grundkreisen b' und c'.

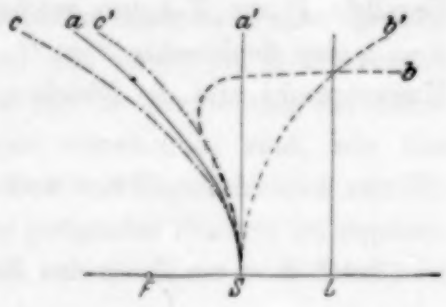


Fig. 2. Parabel a mit Leitlinie L und Scheiteltangente S sowie zwei Kurven b und c mit Grundkreisen b' und c' durch den Scheitel.

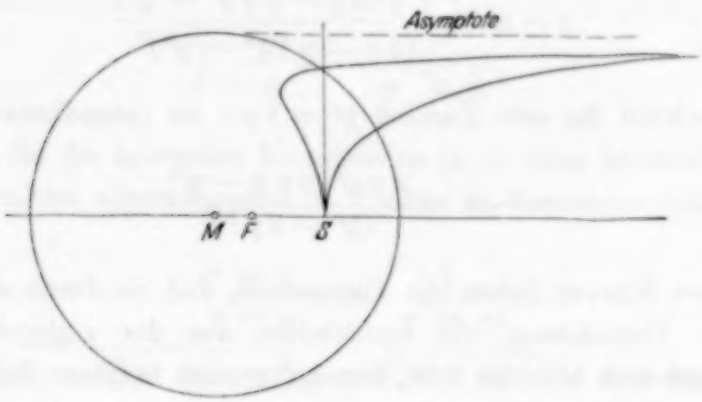


Fig. 3. Kurve der Gruppe I: Verlauf der beiden Zweige.

beeinflußt auch der zweite Parameter der Ellipse q die Scheitelkrümmung nicht.

Gleichungen von etwas anderer Form ergeben sich, wenn man die Rolle von Kegelschnitt und Bezugsgerade $x = a$ vertauscht. Für Kreisbasis ergibt sich

$$[x\,(a-b)^2 + a\,y^2]^2 + y^2\,[(x-b)\,(a-b) + y^2]^2 = r^2\,[y^2 + (a-b)^2]^2$$

oder bei Auflösung nach x

$$x = -\frac{y^2}{a-b} \pm \sqrt{r^2 + \frac{y^2\,(r^2-b^2)}{(a-b)^2}}. \tag{9}$$

Während die Kurven der ersten Gruppe sich einer Parabel a im Scheitel anschmiegen (Fig. 1) und erst allmählich sich von ihr entfernen, stets

aber auf derselben Seite der Grundparabel bleiben, ändern sich bei den Kurven der zweiten Gruppe (Fig. 2) die Krümmungsverhältnisse schon in der Nähe des Scheitels beträchtlich. Das Vorhandensein der Wurzel in (4) und (5) bedingt natürlich einen zweiten Zweig, über dessen Verlauf Fig. 3 orientiert.

Es zeigt also Fig. 1 die Parabel a mit der Leitlinie L, der Scheiteltangente S und dem Brennpunkt F und zwei Kurven der ersten Gruppe mit Kreisbasis, bei denen Kurve und zugehöriger Grundkreis mit gleichen Buchstaben bezeichnet sind ($a - a'$, $b - b'$, $c - c'$). Fig. 2 gibt Kurven der zweiten Gruppe mit gleicher Bezeichnung wie in Fig. 1.

Bei diesen Kurven treten im allgemeinen drei unabhängige Parameter auf, die benutzt werden können, um auch für die Randstrahlen eine ausreichende Korrektion zu erzielen; meist genügen sogar zwei Koeffizienten, besonders wenn auf gleichzeitige Erfüllung der Sinusbedingung geringerer Wert gelegt wird. Im letzten Falle gestaltet sich die Berechnung der Parameter außerordentlich einfach. Wählt man die asphärische Fläche als letzte Fläche einer Folge brechender Kugelflächen, so gibt die Beziehung für den Krümmungsradius im Scheitel eine äußerstenfalls quadratische Gleichung zwischen den Koeffizienten, so daß der Einfallswinkel für einen beliebig zu wählenden Grenzstrahl nur noch eine willkürliche Konstante enthält, die durch die Forderung gleicher Schnittweite für Zentralstrahl und Randstrahl bestimmt ist.

Als Beispiel einer solchen Anordnung sei in Fig. 4 eine Beleuchtungseinrichtung wiedergegeben, die unter Verwendung eines einfachen sphärischen Hohlspiegels und einer zusätzlichen Linse mit einer asphärischen Fläche der angegebenen Art etwa dreiviertel der Strahlung der als punktförmig vorausgesetzten Lichtquelle auszunutzen gestattet.

Ist durch Einbeziehung solcher Flächen, deren optische Bedeutung bisher noch nicht näher untersucht worden ist, ein gewisser praktischer Fortschritt noch möglich, so ist für die Deutung von Abbildungsvorgängen durch geschichtete Körper eine andere Gruppe von Kurven nicht minder wichtig. Die Dioptrik des Auges beispielsweise ist bisher immer unter der Annahme behandelt worden, daß die Schichten der Augenlinse durch Kugelflächen begrenzt werden, wobei noch weiter die einschränkende Voraussetzung gemacht worden ist, daß die Zahl der brechenden Flächen relativ klein sei. Beide Annahmen treffen keineswegs zu und man kann versucht sein, das Problem auf zwei Wegen weiter zu behandeln: einerseits durch Einführung asphärischer Flächen, deren Form sich den wirklich vorhandenen brechenden Flächen des Auges besser anpaßt als die Kugel-

flächen, andererseits durch Berücksichtigung einer größeren Zahl von Flächen, so daß man dem Falle eines Mediums mit kontinuierlich örtlich veränderlichem Brechungsindex, der auch bei anderen optisch wirksamen Systemen, wie etwa bei der Brechung in schnell gekühlten Glasstücken vorliegt, näher kommt.

Der erste Weg bietet Möglichkeiten einer Lösung, wenn man in Anlehnung an die Plückersche symbolische Darstellung eine Kurve oder Fläche versucht, die im allgemeinen als geschlossene Flächen zu be-

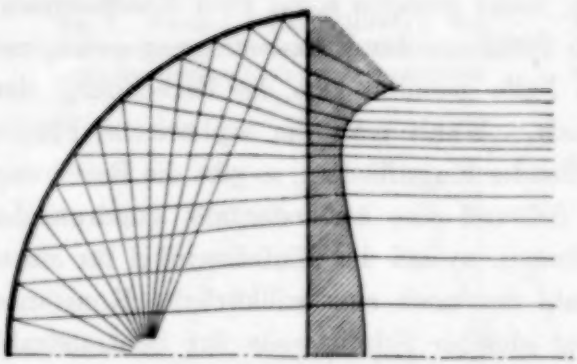


Fig. 4.
Beleuchtungsvorrichtung mit asphärischer Korrektionsfläche.

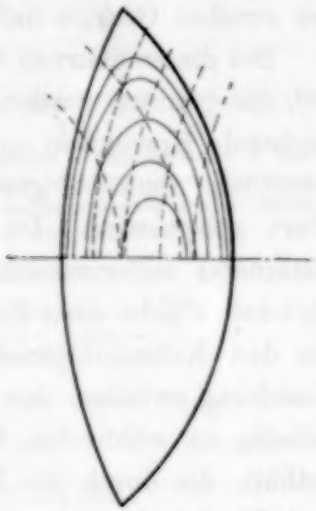


Fig. 5.
Flächen gleicher Brechungszahl in der Augenlinse.

trachtenden Indizialflächen der Augenlinse oder eines anderen geschichteten Mediums mindestens näherungsweise darzustellen, indem man von den äußeren Begrenzungsflächen ausgeht. Nimmt man als ideale Begrenzungsflächen zwei Kugelschalen von bekanntem Radius an, so sind für die Indizialflächen Ausdrücke von der Form

$$(x^2 + y^2 - r_1^2)\,[(x-a)^2 + y^2 - r_2^2] - V(n) = 0 \qquad (10)$$

anzusetzen, die geschlossene Flächen in der in Fig. 5 angedeuteten Art ergeben. Der Kernpunkt, d. h. der Punkt größter Brechungszahl, kann entweder dadurch gefunden werden, daß man den Krümmungsradius gleich Null werden läßt, oder indem man die Doppelwurzel für $y = 0$ berechnet. Beide Ansätze führen auf die Gleichung dritten Grades

$$2x^3 - 3ax^2 - x(r_1^2 + r_2^2 - a^2) + a r_1^2 = 0, \qquad (11)$$

deren zwischen $x_1 = r_1$ und $x_2 = a - r_2$ gelegene Wurzel x_k demgemäß dem Brechungsindex n_k des Kernes entspricht, während den Werten x_1 und x_2 die Brechungszahl n_0 zugeordnet ist, so daß

$$V(n_0) = 0, \quad V(n_k) = F(x_k, 0)$$

ist. Zu bestimmen ist lediglich der Verlauf der Funktion $V(n)$, der gemäß den Untersuchungen von Matthiessen[1]) u. a. sein müßte:

$$\frac{n^2 - n_0^2}{n_k^2 - n_0^2} = F(x_k, 0), \tag{12}$$

womit das Problem vollständig bestimmt ist. Ist nämlich die Gleichung der Indizialflächen bekannt, so ist damit der allgemeine Weg zur Gleichung der Trajektorie gegeben, deren Lösung entweder in der üblichen Weise durch Reihenentwicklung oder durch rechnerische Näherungsverfahren gefunden werden kann.

Bei dieser Annahme ergibt sich also, daß im Gegensatz zu den sonst üblichen Voraussetzungen die Indizialflächen ebenso wie die Werte der Brechungszahlen selbst aus einer Potentialfunktion sich ermitteln lassen müssen, die selbst wieder eine Funktion des Alters ist, so daß auch die zeitliche Änderung des Akkommodationsvermögens berücksichtigt werden kann.

In analoger Weise können auch die Flächen gleicher Brechungsindexdifferenzen bei schnell gekühlten Gläsern bestimmter Form gefunden werden. In erster Näherung gilt für einen Quader im stationären Zustand

$$(x^2 - a^2)(y^2 - b^2) - G(n - n_0) = 0. \tag{13}$$

$G(n - n_0)$ ist als eine lineare Funktion anzusehen, was in den Symmetrieschnitten eine parabolische Abhängigkeit der Doppelbrechung von x und y ergibt, wie sie auch von Adams und Williamson[2]) gefunden worden ist. Eine einfache Rechnung ermöglicht dann auch die Aufstellung einer Gleichung für den Intensitätsverlauf längs einer Kurve gleicher Doppelbrechung und damit auch die Wiedergabe der mannigfachen Spannungsfiguren, die bei verschiedenartiger Begrenzung schnell gekühlter Glasstücke auftreten können.

---

[1]) L. Matthiessen, Rep. d. Phys. **22**, 333—353, 1886; siehe hierzu auch E. Gehrcke, Handbuch der physik. Optik, Leipzig 1927; Abschnitt Dioptrik in Medien mit kontinuierlich variablem Brechungsindex (R. Straubel), Bd. 1, S. 219 ff.

[2]) L. H. Adams u. E. D. Williamson, Journ. Frankl. Inst. **190**, 597—631, 835—870, 1920.

Ist bei diesen Aufgaben, die teilweise schon in das Gebiet der physikalischen Optik übergreifen, nur der Versuch gemacht worden, durch Einführung rationaler Funktionen eine wenigstens näherungsweise gültige Lösung zu finden, die bei Fehlen definierter Grenzbedingungen gerechtfertigt sein dürfte, so erfordert doch die weitere Durchführung im Sinne der geometrischen Optik zunächst noch die Beschränkung auf eine endliche Anzahl von Grenzflächen, es sei denn, daß man die abgeleiteten Beziehungen des Brechungsindex zu den Ortskoordinaten im Falle variabler Brechungswerte mit den zuerst von Hamilton abgeleiteten Gleichungen verknüpft. Die bisher behandelten Lösungen beziehen sich auf Körper mit zylindrischer Schichtung und auf ein System von Indizialflächen, die sämtlich konzentrische Kugeln sind, wie dies für die Behandlung der atmosphärischen Strahlenbrechung angenommen wird.

Um die Schwierigkeiten der Lösung zu umgehen, kann man wenigstens für eine fadenförmige Zone in der Nähe der Symmetrieachse unmittelbar zur Gleichung der Trajektorie zu gelangen suchen, indem man die Beziehungen der geometrischen Optik auf ein solches System anwendet[1]). Denkt man sich die brechenden Flächen als eine Folge von Kugelflächen, deren Radien durch die Krümmungsradien der Indizialflächen für $y = 0$ gegeben sind, so kann jeder Fläche eine bestimmte Brechkraft zugeordnet werden, und zwar würde für die Brennweiten gelten

$$f_x = -\frac{n_x r_x}{\Delta n}; \qquad f'_x = +\frac{n'_x r_x}{\Delta n}. \tag{14}$$

Die Richtungsänderung der Trajektorie ist abhängig sowohl von der Entfernung y von der Achse wie auch von der Neigung des Bahnelementes und man findet sofort

$$\frac{d^2 y}{d x^2} = \frac{y}{n_x r_x}\frac{d n}{d x} - \frac{1}{n_x}\frac{d n}{d x}\cdot\frac{d y}{d x} = \varphi(x)\, y - \psi(x)\frac{d y}{d x}, \tag{15}$$

eine Gleichung, für welche eine Lösung in der Form

$$y = \sum^{p} e^{\int u_p\, d x} Z_p(x) \tag{16}$$

gegeben werden kann, in der u_p eine durch die Brechungsindexverteilung gegebene Funktion von x darstellt, während

$$Z_p(x) = c_1 J_p(x) + c_2 N_p(x)$$

[1]) H. R. Schulz, ZS. f. Phys. **78**, 17, 1932.

eine Abkürzung für eine Summe zweier Besselscher Funktionen erster und zweiter Art mit gleichem Parameter bedeutet[1]). Aus dieser Form lassen sich unmittelbar einige allgemeine Beziehungen zwischen Verteilung des Brechungsindex und Form der Trajektorie ableiten, die auch für die neuerdings nach geometrisch-optischen Grundsätzen behandelte Elektronenoptik von Bedeutung sind.

Zusammenfassung. Der Aufgabenkreis der geometrischen Optik läßt sich erweitern, indem man einmal die optischen Eigenschaften brechender Flächen untersucht, die als Rotationsflächen von Kurven höheren Grades unter Anlehnung an die bekannten Kegelschnittkonstruktionen sich ableiten lassen, oder indem man die Beziehungen der geometrischen Optik sinngemäß auf Medien mit kontinuierlich veränderlichem Brechungsindex anwendet.

[1]) E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln, S. 167. Leipzig 1909.

Berichtigung

zu der Arbeit von Hanns Eisler: Der Durchschlag als statische Ionisation[1]).

S. 269, Zeile 11 v. u. lies K = Dissoziationskonstante statt K = Dissoziationsgrad.

S. 269, Zeile 7 v. u. lies K statt U.

S. 274, Zeile 9 v. u. lies $C_{13} \simeq \sigma_\infty$ statt $C_{13} \simeq 10\,\sigma_\infty$.

[1]) ZS. f. Phys. **79**, 266—274, 1932.

Autorenregister.

Aars, Jonatan. Über eine photometrische Untersuchung der stärksten Emissionsbanden von Fluor. S. 122.

Amaldi, E. Über den Ramaneffekt des CO. S. 492.

Arkadiew, W. Was ist das anomale Verhalten der Permeabilität bei Hochfrequenz? S. 558.

Badami, J. S. Hyperfeinstrukturen im Antimonfunkenspektrum und die Kernmomente der Antimon-Isotopen. S. 206.

— Hyperfeinstrukturen im Antimon-Bogenspektrum, Sb I. S. 224.

Bär, R. Über die Frage nach der Existenz eines kontinuierlichen Ramaneffektes in Flüssigkeiten. S. 455.

Bailey, C. R. s. Cassie, A. B. D.

Bakker, C. J. und Segrè, E. Der Zeemaneffekt von „erzwungenen" Dipollinien. S. 655.

Barnes, R. Bowling und Czerny, M. Läßt sich ein Schroteffekt der Photonen mit dem Auge beobachten? S. 436.

Bartels, Hans. Über die Verschiebungen der (PP)-Kombinationen des Natriumbogenspektrums und deren Deutung. S. 345.

Bechert, K. Über die Sautersche Methode zur Lösung der Diracgleichung ohne Spezialisierung der Operatoren. S. 26.

Becker, A. und Schaper, Ilsemarie. Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft. S. 186.

—, R. und Orowan, E. Über sprunghafte Dehnung von Zinkkristallen. S. 566.

Běhounek, F. Messung des Radiums in Mineralien von geringem Urangehalt nach dem Verfahren der γ-Strahlen. S. 583.

Békésy, Georg v. Über die Ausbreitung der Schallwellen in anisotropen dünnen Platten. S. 668.

Berg, Wolfgang. Über die Auslöschung der Jod-Fluoreszenz durch Magnetfelder und durch Fremdgase. S. 89.

Bernstein, F. Neuer Galtonapparat zur Durchführung einer praktischen Lösung der Randwertaufgaben der partiellen Differentialgleichungen $\Delta u = 0$ und $\Delta u = c$ mit besonderer Berücksichtigung des Torsionsproblems. S. 684.

Born, M. Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide. S. 62.

Braunbek, Werner. Beziehungen der empirischen Atom- und Ionenradien zu der Thomas-Fermischen Ladungsverteilung im Atom. S. 701.

Brinkman, H. C. Die Multiplettaufspaltung in den Spektren von Atomen mit zwei Leuchtelektronen. S. 753.

Brodersen, P.-H. Über ein Bandensystem des CaO im nahen Ultrarot. S. 613.

Brons, H. H. s. Coster, D.

Bulthuis, H. s. Coster, D.

Burger, H. C. und Cittert, P. H. van. Wahre und scheinbare Intensitätsverteilung in Spektrallinien. S. 722.

Cassie, A. B. D. und Bailey, C. R. Ultrarote und Ramanbanden des Kohlendioxyd-, Kohlenoxysulfid- und Schwefelkohlenstoff-Moleküls. S. 35.

Cittert, P. H. van s. Burger, H. C.

Cordes, H. und Sponer, H. Die Molekülabsorption der gemischten Halogenmoleküle im Vakuumultraviolett. II. Mitteilung. S. 170.

Coster, D., Brons, H. H. und Bulthuis, H. Das Bandenspektrum des CO^+. S. 787.

Czerny, M. s. Barnes, R. Bowling.

Dehlinger, U. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. IV. Kinetische Kurven eines Ausscheidungsvorgangs. S. 550.

Dreisch, Th. Die Gesamtemission heißer Kohlensäure. S. 711.

Eastwood, E. s. Lochte-Holtgreven, W.

Eisler, Hanns. Der Durchschlag als statische Ionisation. S. 266. Berichtigung. S. 851.

Engel, K. Bemerkung über das Raumladungsfeld des gaskonzentrierten Elektronenstrahls. S. 231.

Englert, E. und Schuster, K. Über die Änderung des Reflexionsvermögens des Wismuts durch Magnetisierung. S. 194.

Erk, S. Entgegnung zu der Arbeit von M. Reiner: „Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt?". S. 141.

Finkelnburg, W. und Steiner, W. Über die Absorptionsspektren des hochkomprimierten Sauerstoffs und die Existenz von O_4-Molekülen. I. Die ultravioletten Banden zwischen 2900 und 2300 Å. S. 69.

Fürth, Reinhold. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. I. Vorbemerkung. S. 275.

Fues, E. Berichtigung. S. 699.

Gapon, E. N. Zur Theorie des Atomkerns. S. 676.

Gehrts, A. und Vatter, H. Der Anteil der positiven Ionen am Stromübergang im Niederspannungsbogen. S. 421.

Gerlach, W. und Schütz, W. Berichtigung. S. 700.

Güntherschulze, A. und Keller, F. Nachtrag zu der Veröffentlichung: „Die spektralen Leuchtzonen vor Glimmentladungskathoden". S. 563.

Heitler, W. Halbklassische Theorie der chemischen Bindung. S. 143.

Hertz, G. Ein Verfahren zur Trennung von gasförmigen Isotopengemischen und seine Anwendung auf die Isotopen des Neons. S. 108. Berichtigung. S. 700.

Hevesy, G. v., Seith, W. und Keil, A. Die Auflockerungswärme des Bleigitters. S. 197.

Jaumann, Johannes. Ein eigenartiger Schwingungszustand einer Blattfeder. S. 235.

Kast, W. Abweichungen von der Summenregel im Spektrum des Strontiums. S. 731.

Keil, A. s. Hevesy, G. v.

Keller, F. s. Güntherschulze, A.

Knoll, M. und Ruska, E. Nachtrag zur Arbeit: Das Elektronenmikroskop. S. 699.

Kolhörster, Werner. Vorschlag zu einheitlicher Bezeichnung der Ionisierungsstärke in Gasen. S. 682.

Krebs, A. und Landsberg, H. Untersuchungen an schnellschwingenden Pendeln in Flüssigkeiten. S. 776.

Kudar, Hans Calman. Bemerkung zur Quantentheorie der Schmelzwärme. S. 529.

Kulp, M. Druckverbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien. S. 495.

Kunze, Paul. Magnetisches Spektrum der Höhenstrahlen. S. 203.

Ladenburg, R. und Wolfsohn, G. Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. III. Die Dispersion des Sauerstoffs zwischen 6000 und 1920 Å. S. 42.

Lampe, Hermann. Messung kleiner Kapazitäten. S. 254.

Landsberg, H. s. Krebs, A.

Lochte-Holtgreven, W. und Eastwood, E. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. S. 450.

Lustig, A. und Reiss, M. Bemerkungen zu den Arbeiten von R. Nestle und K. Schäfer: „Verdampfungserscheinungen an Quecksilbertröpfchen und ihr Einfluß auf die Messung des elektrischen Elementarquantums". S. 696.

— und Söllner, A. Über Photophorese von Silberpartikeln. S. 823.

Magnusson, Torsten. Die *N*-Reihe der Elemente 73 Ta—81 Tl. I. S. 161.

Mahajan, L. D. Über den Einfluß störender Faktoren und der Temperatur auf die Flüssigkeitstropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. S. 389.

Masch, Karl. Über Elektronenionisierung bei geringen und hohen Drucken. S. 672.

Masuch, V. Die Ionisierung durch Gamma- und Höhenstrahlen in Sauerstoff und Xenon. Vorläufige Mitteilung. S. 264.

Meissner, W. und Steiner, K. Der Dampfdruck des Wasserstoffs nach Anreicherung des schwereren Isotops. S. 601.

Mrozowski, S. Berichtigung. S. 562.

Müller, G. Zur Quantentheorie des Rotationszerfalls zweiatomiger Moleküle. S. 595.

Orowan, E. s. Becker, R.
— Bemerkung zu den Arbeiten von F. Zwicky über die Struktur der Realkristalle. S. 573.
Pohlman, R. Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Gebiet ihrer anomalen spezifischen Wärme. S. 394.
Reiner, Markus. Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt? S. 139.
Reiss, M. s. Lustig, A.
Ritschl, Rudolf. Die Hyperfeinstruktur der Bogenlinien und das Kernmoment von Kupfer. S. 1.
Rupp, E. Bemerkung zu F. Waibel, Über die Natur der Spontanströme bei Belichtung verschiedener Detektorsubstanzen. S. 562.
— Über die Polarisation der Elektronen bei zweimaliger 90°-Streuung. S. 642.
Ruska, E. s. Knoll, M.
Ryde, N. Optische Untersuchungen von Entladungen durch kondensierte Funken in verdünnten Gasen. S. 626.
Schallamach, A. s. Suhrmann, R.
Schaper, Ilsemarie s. Becker, A.
Schütz, W. s. Gerlach, W.
Schulz, H. R. Geometrische Optik asphärischer Flächen. Vorläufige Mitteilung. S. 843.
Schumann, W. O. Stromleitung in einem Dielektrikum, in dem nur eine Ionenart beweglich ist. S. 532.
Schuster, K. s. Englert, E.
Schweikert, G. Berechnung der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes aus dem Atomvolumen der Elemente. S. 248.
Seemann, H. Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer. S. 661.
— Schiefe Initialemission von Glühelektronen aus kristallinisch rauhen Metalloberflächen. S. 742.
Segrè, E. s. Bakker, C. J.
Seith, W. s. Hevesy, G. v.
Sitte, Kurt s. Zuber, Rudolf.
— Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. V. Zur Theorie der Diffusion in Lösungen starker Elektrolyte. S. 320.
Söderqvist, Jonas. Die Spektren Na IV, Mg V, Al VI und Mg III, Al IV im extremen Ultraviolett. S. 634.
Söllner, A. s. Lustig, A.
Sponer, H. s. Cordes, H.
Steiner, K. s. Meissner, W.
—, W. s. Finkelnburg, W.
Suhrmann, R. und Schallamach, A. Über das Zustandekommen des spektralen selektiven Photoeffektes an dünnen Alkalimetallhäuten. S. 153.
Vatter, H. s. Gehrts, A.
Vegard, L. Die Struktur von β-Stickstoff und die verschiedene Phosphoreszenzfähigkeit der beiden Formen des festen Stickstoffs. S. 471.
Waller, I. Über die Magnetisierung von paramagnetischen Kristallen in Wechselfeldern. S. 370.
Wolfsohn, G. s. Ladenburg, R.
Wouda, J. Eine Apparatur zur schnellen Ausmessung von Mikrophotogrammen. S. 511.
Wurm, K. Über eine die D-Linie des Natriums begleitende diffuse Bande. S. 736.
Zernike, F. Die Brownsche Grenze für Beobachtungsreihen. S. 516.
Zuber, Rudolf. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. II. Über einen Mikrodiffusionsapparat für ungefärbte Flüssigkeiten. S. 280. III. Diffusionsmessungen an elektrisch neutralen Flüssigkeitsgemischen und Lösungen. S. 291.
— und Sitte, Kurt. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. IV. Diffusionsmessungen an Elektrolytlösungen. S. 306.